# Über die Abspaltung

von

# Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren

## mittels konzentrierter Schwefelsäure.

Von

**Dr. L. Mauron.**

1907

# Über die Abspaltung

von

# Kohlenmonoxyd aus tertiären Säuren

## mittels konzentrierter Schwefelsäure.

**Inaugural-Dissertation.**

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

**Universität Freiburg in der Schweiz**

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

**Louis Mauron**

aus Villars-sur-Glâne.



Freiburg (Schweiz)
Buchdruckerei Gebrüder Fragnière

1907

Sonderabdruck

aus den Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft
in Freiburg (Schweiz), Sektion Chemie, Band III, Heft 1, 1907.

*À la mémoire de ma mère*

*À mon père*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0074

# EINLEITUNG.

Unter den Reaktionen der organischen Säuren ist die Abspaltung von Kohlendioxyd beim Erhitzen mit Alkalien oder alkalischen Erden eine der am längsten bekannten. Anscheinend hat sie Eilhard Mitscherlich [1]) zuerst beobachtet, als er im Jahre 1833 Benzoesäure, mit gelöschtem Kalk gemischt, der trockenen Destillation unterwarf. Er erhielt dabei Benzol:

$$C_6H_5COOH + Ca(OH)_2 = C_6H_6 + CaCO_3 + H_2O .$$

In der Folge ist dieser Vorgang bei vielen anderen Säuren studiert worden, so 1837 an der Essigsäure [2]). Heute führt jedes Lehrbuch diese Reaktion bei der Besprechung der Carbonsäuren an, und die Werke, welche sich speziell mit der Schilderung organischer Reaktionen beschäftigen, widmen der Kohlendioxydabspaltung ein besonderes Kapitel [3]).

Um so auffallender ist es, wenn in den allgemeinen Lehrbüchern selten oder gar nicht hervorgehoben wird, daß gewisse Carbonsäuren unter Umständen auch einer Kohlenmonoxydabspaltung fähig sind, was für einzelne Säuren schon seit langem bekannt ist.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. **55**, 41 [1833], oder Ann. der Pharm. (später Liebigs Ann. genannt) **9**, 43 [1834].

[2]) Persoz, Revue scientifique, **1**, p. 51 [Zitiert nach Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Band **4**, S. 361]. Ann. der Chem. und Pharm. **33**, 181 [1840].

[3]) Lellmann, Prinzipien der organ. Synthese. Berlin, 1887. S. 441. Seelig, Organ. Reaktionen und Reagentien. Stuttgart, 1892. S. 283.

Döbereiner [1]) teilte nämlich schon im Jahre 1816 mit, daß Blei- oder Ferrioxalat beim Erhitzen für sich neben Kohlendioxyd auch Kohlenmonoxyd ergeben, und zwei Jahre darauf [2]), daß die Oxalsäure oder ihre Alkalisalze bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gleiche Raumteile der beiden Kohlenoxyde liefern. Englische Schwefelsäure vermag nach Döbereiner diesen Zerfall nicht zu bewirken [3]). Letzteres ist, wie heute allgemein bekannt, nicht richtig, da bei mäßigem Erhitzen [4]) auch die sogenannte englische Schwefelsäure, worunter wir eine solche vom spez. Gewicht 1,83 (= 91 %) verstehen, die Oxalsäure wie die rauchende zerlegt. Schon 1826 fand Dumas [5]), daß auch die freie Oxalsäure beim Erhitzen Kohlenoxyd liefert. Inzwischen hatte Döbereiner festgestellt, daß Äpfelsäure [6]), ferner Ameisensäure [7]) und Weinsäure [8]) beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure mehr oder minder leicht Kohlenoxyd abspalten. Auf gleiche Weise entwickelte Robiquet [9]) 1837 Kohlenoxyd aus der Citronensäure.

Wie man sieht, war um jene Zeit eine Kohlenoxydabspaltung bereits bei mehreren Säuren bekannt. Es erschien daher an sich nicht besonders merkwürdig, als Philippe Walter im Jahre 1840 mitteilte [10]), daß auch die *Campfersäure* beim Erhitzen mit rauchendem Vitriolöl reichliche Menge von Kohlenmonoxyd entwickele. Um so größeres Aufsehen erregte die Deutung, welche dieser Reaktion durch Dumas zuteil wurde: Er glaubte nämlich, daß dabei die

[1]) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 16, 106.
[2]) Ebenda 23, 68.
[3]) Ebenda 23, 72.
[4]) Vergl. Bredig u. Lichty, Zeitschr. f. angew. Ch. 19, 367 [1906].
[5]) Ann. de Chim. et de Phys. [2] 33, 110.
[6]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 26, 276 [1819].
[7]) Ebenda 32, 345 [1821].
[8]) Gilbert's Ann. d. Phys. 72, 201 [1822].
[9]) Ann. de Chim. et de Phys. [1] 65, 86.
[10]) Ann. de Chim. et de Phys. (2) 74, 38 [1840]; 75, 212 [1840] (hier mit Phosphorpentoxyd); (3) 5, 187 [1842], und besonders 9, 177 [1843].

zweibasische Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$ (nach heutiger Formulierung), in die gleichfalls zweibasische Sulfocamphylsäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$, in *der* Weise übergehe, daß ein *Kohlenstoffatom* der ersteren durch die Gruppe $SO_2$ ersetzt werde, und faßte die Sulfocamphylsäure als der Formel $C_9(SO_2)H_{16}O_4$ entsprechend konstituirt auf. Dumas selbst hat diese Anschauung allerdings nicht direkt ausgesprochen. Doch hat er sie indirekt vertreten in der berühmten Abhandlung, die er am 3. Februar 1840 in der Pariser Académie des Sciences vortrug. Er sagte dort nämlich [1]: « Jusqu'ici j'ai raisonné comme si la loi des substitutions ne s'appliquait réellement qu'au remplacement de l'hydrogène qui en a fourni les premiers exemples. Mais les chimistes savent que, dans une substance organique, non seulement on peut remplacer l'hydrogène, mais aussi l'oxygène, l'azote, comme il est facile d'en citer de nombreux exemples. Bien plus, *on peut faire subir de véritables substitutions au carbone*, ce qui montre assez combien serait artificielle cette classification des substances organiques qui reposerait uniquement sur la permanence du nombre des équivalents de carbone dans tous les composés de la même famille. Dans un composé organique tous les éléments peuvent donc être successivement déplacés et remplacés par d'autres. Ceux qui disparaissent le plus aisément, abstraction faite de certaines conditions de stabilité qu'on ne sait pas encore prévoir, sont ceux dont les affinités sont les plus énergiques. Voilà pourquoi l'hydrogène est le plus aisé à soustraire et à remplacer, voilà pourquoi le carbone est un des plus rebelles ; car nous connaissons peu de corps qui puissent agir sur le charbon et non sur l'hydrogène. »

Walter fügt bezüglich dieses Vortrages hinzu : « Il y a (dans ce mémoire) un passage obscur pour beaucoup de monde qui a trait à une observation que j'ai faite quelque temps avant la lecture de ce mémoire et que j'ai communiquée à M. Dumas. »

---

[1]) Zitiert nach Ph. Walter, Ann. de Chim. et de Phys. (2) 74, 38 [1840].

Diese Beobachtung war eben die Bildung von Sulfocamphylsäure aus Camphersäure. Und bezüglich ihrer Deutung (« véritable substitution au carbone ») sagt Walter ein wenig später [1]: « L'acide sulfurique anhydre agit sur l'acide camphorique anhydre d'après les règles de substitution. A la place du carbone enlevé à l'acide camphorique on voit se placer les éléments de l'acide sulfureux. »

Es ist hier nicht der Ort, auf die Widersprüche einzugehen, die diese Formulierung des Vorganges erregte. Sie war der Anlaß zu dem bekannten Spottbriefe, den Liebig in den Annalen der Chemie und Pharmacie zu veröffentlichen für gut fand. Dumas selbst hat übrigens die Idee einer direkten Substitution des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen nicht weiter aufrecht erhalten; wenigstens ist er auf seine oben angegebene Meinung nie wieder zurückgekommen.

Der Vorgang bei der Bildung der Sulfocamphylsäure ist auch noch heute nicht aufgeklärt. Es ist inzwischen durch W. Koenigs und Carl Meyer [2]) festgestellt worden, daß die wasserfreie Sulfocamphylsäure in Wirklichkeit nach der Formel $C_9H_{14}SO_5$ zusammengesetzt ist, und daß die krystallisierte 3 Moleküle Krystallwasser enthält, von denen 2 unter 100°, das dritte erst bei 107° entweichen. Während die Konstitutionsformel der Camphersäure nach langen Bemühungen endlich mit Sicherheit ermittelt worden ist (Schema nach J. Bredt), besteht bezüglich der Formel der Sulfocamphylsäure immer noch Unsicherheit. Aller Wahrscheinlichkeit nach [3]) entspricht sie dem Schema II oder III:

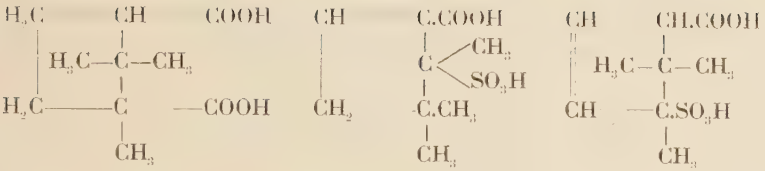
---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (2) 75, 212 [1840]. Vergl. auch ebenda [3] 9, 183 [1843].

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 27, 3466 [1894].

[3]) Vergl. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen. Braunschweig, 1905. S. 572.

I II III



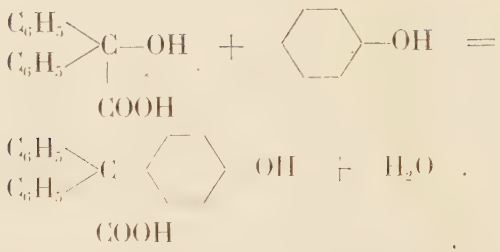
Jedenfalls läßt sich sagen, daß die Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Camphersäure von anderer Art ist als die Eliminierung desselben aus den früher genannten Säuren, der Ameisensäure, der Oxalsäure und der ein- oder mehrbasischen $\alpha$-Oxysäuren (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure). Bei allen diesen Säuren *kann* man sich vorstellen, daß die Reaktion in einer primären Abspaltung von Ameisensäure besteht, die in zweiter Phase zu Kohlenoxyd anhydrisiert wird. Für die $\alpha$-Oxysäuren hat von Pechmann [1]) die Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, als eine charakteristische Eigenschaft erkannt, und ähnlich scheint auch für $\alpha$-Ketocarbonsäuren, die sich theoretisch von der Oxalsäure durch den Austausch eines Hydroxyls durch eine Alkyl- oder eine Arylgruppe ableiten, das Vermögen der Kohlenoxyd-Abspaltung typisch zu sein. Die Camphersäure aber läßt sich in ihrer Konstitution mit den Oxysäuren oder Ketonsäuren nicht vergleichen. Womit bei ihr die Fähigkeit, Kohlenoxyd glatt und leicht abzuspalten, zusammenhängt, blieb lange Zeit rätselhaft, und diese merkwürdige Reaktion geriet deshalb ziemlich in Vergessenheit. Erst 60 Jahre nach ihrer Auffindung wurden neue Beobachtungen angestellt, die einiges Licht auf die Kohlenoxyd-Entwicklung aus der Camphersäure werfen.

Bistrzycki und Nowakowski [2]) hatten nämlich durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenolen unter Zuhilfenahme von Zinntetrachlorid p-Oxytriphenylessigsäure erhalten :

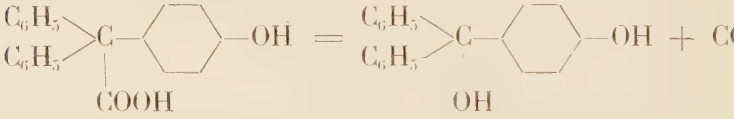
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 2542 [1884]; vergl. Ann. d. Chem. **261**, 153 [1891].

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3064 [1901].



Bei dem genaueren Studium derselben bemerkten sie, daß beim Lösen der Säure in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur Kohlenoxyd entwickelt würde und zwar, wie später festgestellt [1]) wurde, in äquimolekularer Menge. Wurde die schwefelsaure Lösung in Wasser gegossen, so fiel p-Oxytriphenylcarbinol [2]) aus :



Natürlicherweise erhob sich die Frage, ob dieser merkwürdige Zerfall der p-Oxytriphenylessigsäure auf irgend eine konstitutive Eigentümlichkeit der Säure zurückgeführt werden könnte und eventuell auf welche. Verschiedene Möglichkeiten wurden in Betracht gezogen, insbesondere die, daß die Reaktion eine Folge davon sein könnte, daß in der Säure drei Phenylgruppen an dasjenige Kohlenstoffatom gebunden sind, welches die Carboxylgruppe trägt. Man konnte meinen, daß die *Raumerfüllung* dieser drei großen Gruppen auf das Verhalten der Carboxylgruppe einen gewissen Einfluß ausübe. Eine solche Annahme hatte schon Petrenko-Kritschenko [3]) gemacht, um die schwere Esterifizierbarkeit der Triphenylessigsäure (durch Methylalkohol und Salzsäuregas) zu erklären. Allein auch eine andere Annahme

[1]) Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, ebenda **39**, 63. Anm. 3 [1906].

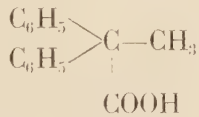
[2]) Bistrzycki u. Herbst, ebenda **34**, 3073 [1901].

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 3206 [1895].

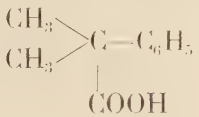
wurde von vornherein erwogen, nämlich der Umstand, daß die p-Oxytriphenylessigsäure *tertiär* sei. Im Sinne der letzteren Vermutung spielte die Raumerfüllung der drei Benzolkerne keine Rolle, sondern nur die Tatsache, daß in der in Rede stehenden Säure *das* Kohlenstoffatom, an welchem die Carboxylgruppe haftet, an drei weitere *Kohlenstoffatome* gebunden ist.

Die Entscheidung zwischen den verschiedenen Anschauungsweisen konnte nur ein systematisches Studium der Reaktion herbeiführen, das denn auch alsbald aufgenommen wurde. Zunächst wurde gezeigt, daß die Anwesenheit der Hydroxylgruppe in der Oxytriphenylessigsäure ohne Belang sei; denn auch die p-methylierte [1]) oder die p-carboxylierte [2]) Triphenylessigsäure sowie die letztere selbst [3]) zeigen, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die gleiche Reaktion.

Um weiter zu prüfen, ob die Raumerfüllung oder etwa der negative Charakter der drei Phenylgruppen in der Triphenylessigsäure eine Rolle spiele, wurde jetzt das Studium derjenigen Säuren in Angriff genommen, bei denen eine, zwei oder alle drei Phenyle durch Methylgruppen ersetzt sind, d. h. es wurde die Methyldiphenylessigsäure,



(bezw. die noch leichter zugängliche Methyldi-p-tolylessigsäure), ferner die Dimethylphenylessigsäure,



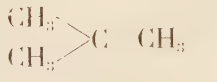
---

[1]) Bistrzycki u. Schick, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 656 [1904].

[2]) Bistrzycki u. Gyr, ebenda, 662.

[3]) Bistrzycki u. Gyr, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 (Anm. 2) u. 1822 (letzte Berichtigung) [1905].

und endlich die Trimethylessigsäure,

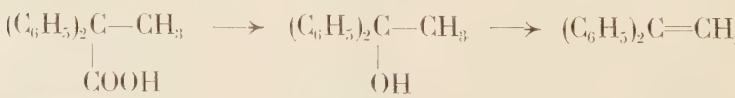


auf ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure eingehend untersucht, nicht nur darauf, ob dabei Kohlenoxyd entwickelt wird oder nicht, sondern auch auf die *Produkte* der Reaktion.

Das Studium der Methyldiarylessigsäuren haben Bistrzycki und Reintke[1]) durchgeführt, während das der Dimethylaryl- und der Trimethylessigsäure den Gegenstand der vorliegenden Arbeit (Kapitel III und IV) bildet. Außerdem beschäftigt sich letztere (und zwar im Kapitel II) mit der Untersuchung von Säuren, in denen zwei Arylgruppen direkt an das Kohlenstoffatom gebunden sind, an welchem die Carboxylgruppe haftet, während eine dritte Aryl-Gruppe nicht direkt, sondern durch Vermittlung einer Methylengruppe mit diesem Kohlenstoffatom in Bindung steht.

Ehe die Resultate dieser Arbeit dargelegt werden, sollen die Ergebnisse der parallelen Arbeit von Bistrzycki und Reintke kurz angegeben werden, soweit sie zum Vergleich für die vorliegende Abhandlung in Betracht kommen.

Bistrzycki und Reintke haben gezeigt, daß die von ihnen untersuchten Methyldiarylessigsäuren beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure quantitativ Kohlenoxyd abspalten, leichter noch als die Triphenylessigsäure. Während nun aus letzterer dabei Triphenylcarbinol entsteht, ergeben die Methyldiarylessigsäuren unsymmetrische Diaryläthylene, offenbar in Folge einer inneren Anhydrisierung der primär gebildeten Carbinole, z. B. entsprechend dem Schema:



[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 [1905].

Bei Gelegenheit stellten Bistrzycki und Reintke ferner fest, wie sich Säuren vom Typus der Atropasäure.

$$C_6H_5.C{=}CH_2$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad COOH$$

beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure verhalten. Es zeigte sich, daß zwar auch diese Säuren Kohlenoxyd abspalten, jedoch erst bei viel höherer Temperatur und keineswegs quantitativ.

Vergleiche unserer Resultate mit den bei der Campersäure erhaltenen Ergebnissen werden im Laufe der Arbeit und im Anhang angestellt werden.

# EXPERIMENTELLER TEIL.

## I. KAPITEL.

## Die Ausgangsmaterialien.

### 1. Phenylbrenztraubensäure,

$C_6H_5.CH_2.CO.COOH$, wurde zuerst nach der Methode von W. Wislicenus[1]) dargestellt, d. h. durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Lösung von Oxalester und Phenylessigester und Zersetzung des entstandenen Phenyloxalessigesters mit 10%iger Schwefelsäure:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} HCNa.COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l} CO \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CNa.COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

$$2\ C_6H_5{-}CNa{-}CO{-}COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 + H_2SO_4 + 4\ H_2O =$$

$$4\ C_2H_5OH + 2\,CO_2 + 2\,C_6H_5.CH_2CO.COOH + Na_2SO_4 .$$

Da aber die Ausbeute keine befriedigende war, wurde diese Methode verlassen und durch die von Erlenmeyer jun.[2]) ersetzt. Sie geht aus vom Oxalester und Benzylcya-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 591 [1887].
[2]) Ann. d. Chem. **271**, 173 [1892].

nid und vollzieht sich im Sinne der folgenden Gleichungen:

1) $$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C\begin{cases} O \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array} + NaOC_2H_5 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ C\begin{cases} ONa \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{cases} \end{array}$$

2) $$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C\begin{cases} H + C_2H_5O \\ H + C_2H_5O \\ CN \end{cases} \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} C\begin{cases} ONa \\ COOC_2H_5 \end{cases}$$

$$C_6H_5—C(CN) = C(ONa)—COOC_2H_5 + 2C_6H_5OH$$

3) $$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C—CN \\ \\ C—O\,Na + Cl\,H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH—CN \\ | \\ C=O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

(Phenylcyanbrenztraubensäureester.)

4) $$C_6H_5—CH(CN)—CO—COOC_2H_5 + 3\,H_2O + H_2SO_4 = SO_4H(NH_4) + C_2H_5OH + C_6H_5—\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}—CO—COOH$$

5) $$C_6H_5.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}.CO.COOH = C_6H_5.CH_2.CO.COOH + CO_2\,.$$

Bei den oft wiederholten Darstellungen der Phenylbrenztraubensäure hat sich schließlich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen: In eine Lösung von 9.2 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol werden 58,5 g Oxalester und 47 g Benzylcyanid eingetragen. Dabei färbt sich die Mischung gelbrot und erwärmt sich. Eine Abkühlung ist nicht erforderlich. Das nach zweistündigem Stehen dickflüssig gewordene Reaktionsgemisch wurde so lange mit Wasser versetzt, bis der sich zuerst fest ausscheidende Körper (das Natriumsalz) wieder gelöst war. Dann wurde verdünnte Salzsäure hinzugefügt und der dadurch ausgefällte Phenylcyanbrenztrauben-

säureester abgesaugt, mit wenig Alkohol ausgewaschen und aus gewöhnlichem Alkohol einmal krystallisiert. Die Ausbeute an rohem Ester beträgt 70 g, an reinem Produkt 60 g, während Erlenmeyer nur ungefähr 47 g erhielt.

Zur Verseifung werden je 16 g des Nitrilesters mit einer noch warmen Mischung von 400 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 736 ccm Wasser am Rückflußkühler rasch zum Sieden erhitzt. Sobald der Ester vollständig gelöst ist, was gewöhnlich nach etwa $^3/_4$ Stunden der Fall war, läßt man die Lösung erkalten, wobei, wenn der Nitrilester ganz rein war, die entsprechende Säure in glänzend weißen Blättchen auskrystallisiert und zwar in einer Ausbeute von 95 % der theoretisch möglichen [1]). War hingegen der angewendete Nitrilester stark gelb gefärbt, oder ließ man zu lange kochen, so krystallisiert die Phenylbrenztraubensäure unter geringer Verharzung aus. Um in diesem Falle die Verunreinigungen sowie eventuell noch unveränderten Nitrilester zu entfernen, wurde das filtrierte und gut mit Wasser gewaschene Produkt in mäßig konzentrierter Sodalösung gelöst und die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesauert.

Der noch unveränderte Nitrilester scheidet sich sofort aus, während die Phenylbrenztraubensäure noch einige Zeit lang in Lösung bleibt. Man filtriert sogleich möglichst schnell. Aus dem Filtrat scheidet sich bei weiterem Zusatz von Salzsäure die Phenylbrenztraubensäure allmählich in prachtvollen, glänzenden Blättchen aus. Gewöhnlich wurde sie noch entweder aus Chloroform oder aus Aceton unter Wasserzusatz umkrystallisiert. Aus letzterem Gemisch krystallisiert sie, falls die Lösung nicht zu konzentriert ist, in Nadeln vom Schmelzpunkt 155°—156°.

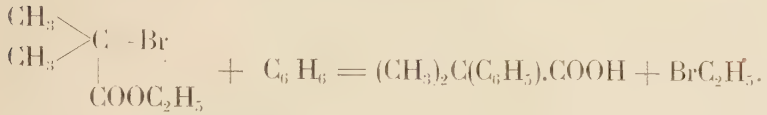
## 2. Phenyldimethylessigsäure,

$$C_6H_5-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}.$$

$$COOH$$

[1]) Die zurückbleibende schwefelsaure Mutterlauge kann zur Verseifung neuer Mengen des Nitrilesters gebraucht werden.

Die Phenyldimethylessigsäure wurde ganz nach den Angaben von O. Wallach und Nic. Kestner[1]) erhalten durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf ein Gemenge von Benzol und $\alpha$-Bromisobuttersäure-Äthylester:



Ihr Schmelzpunkt lag bei 80—81° (kurz vorher Erweichen), ein wenig höher, als ihn die genannten Autoren angegeben hatten (77—78°).

Das Aluminiumbromid wurde durch Überleiten von trokkenem Bromwasserstoffgas über erhitzte Aluminiumspäne dargestellt. Der notwendige, *stetige*, ziemlich starke Bromwasserstoffstrom wurde auf die folgende Weise erhalten: In einen mit Kugelkühler, Hahntrichter und Sicherheitsrohr versehenen Literkolben bringt man 100 g trockenes Benzol und einige Eisenspäne und läßt dann mittelst des Hahntrichters 135 ccm Brom hinzutropfen. Bis die Hälfte des Broms zugegeben ist (Monobrombenzol), kühlt man den Kolben mit Wasser ab. Nachher ist die Entwicklung so regelmäßig, daß man nicht mehr abzukühlen braucht. Das aus dem Kühler entweichende Gas wird in drei Waschflaschen mit flüssigem Paraffin gewaschen, um es von mitgerissenen Brom-dämpfen zu befreien, und darauf direkt auf das Aluminium geleitet.

3. Die *Trimethylessigsäure*, sowie die *Benzilsäure* und die übrigen zu den Kondensationen angewandten Substanzen wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

[1]) Nachrichten von d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. 1899. Heft 2.

## II. KAPITEL.

# Kondensationen von Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Abspaltung von Kohlenoxyd aus den entstehenden tertiären Säuren.

### 1. Mit Toluol.

Wie in der Einleitung (S. 11) ausgeführt wurde, spaltet die Triphenylessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd ab. Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten festzustellen, ob und in welchem Maße die gleiche Reaktion auch bei solchen triarylierten Säuren eintritt, bei denen nur zwei von den drei Arylgruppen an das gleiche Kohlenstoffatom wie die Carboxylgruppe gebunden sind, während das dritte Arylradikal an einem anderen Kohlenstoffatom haftet. Die einfachste derartige Säure wäre die Benzyldiphenylessigsäure,

$$C_6H_5$$

$$C_6H_5.CH_2-C\cdot COOH\ ,$$

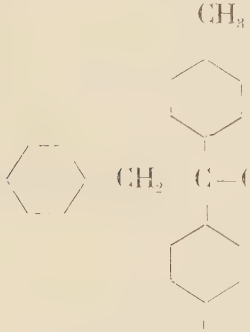
$$C_6H_5$$

Allein diese Säure ist äußerst schwer zugänglich, und auch spezielle Versuche, sie herzustellen, hatten nicht den gewünschten Erfolg (vgl. S. 26).

So wurde an ihrer Stelle die entsprechende Benzyldi-p-tolylessigsäure dargestellt und untersucht. Sie erwies sich als leicht zugänglich.

**Benzyldi-(p-tolyl-)essigsäure**

[β-Phenyl-α-α-di-(p-tolyl-)propionsäure],



5 g fein gepulverte Phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) wurden mit 45 ccm konzentrierter Schwefelsäure [1]), die auf — 10° abgekühlt war, verrührt und zwar mittels eines Rührers, der durch eine Turbine angetrieben wurde. Dann wurden allmählich unter stetem, intensivem Rühren 10 g reines Toluol (etwas mehr als zwei Mol.) hinzugegeben, indem die Temperatur der Mischung nicht über — 3° steigen gelassen wurde. Nach Verlauf von etwa zwei Stunden wurde die breiig gewordene, dunkelgelbe Masse in dünnem Strahle in etwa $^3/_4$ Liter Eiswasser eingetragen, wobei sich ein weißer, pulveriger Niederschlag (8 g) abschied. Er wurde abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus gewöhnlichem, 92 %igem, heißem Alkohol umkrystallisiert. Er schied sich daraus in Form von feinen, glänzenden, farblosen Nädelchen ab vom Schmelzpunkt 176°. Bei langem Stehen einer nicht zu konzentrierten, absolut-alkoholischen Lösung krystallisiert die Verbindung in farblosen, ziemlich großen, schiefen Prismen, die meist zu dichten Aggregaten vereinigt sind. Sie lösen sich schon in der Kälte leicht in Benzol oder Äther, ziemlich schwer dagegen in siedendem Ligroin, aus welchem sie beim Erkalten auskrystallisieren.

[1]) Hier und später wurde stets eine reine Schwefelsäure von etwa 95 % angewandt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 120° getrocknet:

I. 0,1410 g Substanz gaben
0,4296 g Kohlendioxyd und
0,0888 g Wasser.

II. 0,1570 g Substanz gaben
0,4811 g Kohlendioxyd und
0,0955 g Wasser.

| | Gefunden: I. | II. | Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$: |
|---|---|---|---|
| C | 83,10 % | 83,57 % | 83,63 % |
| H | 6,99 % | 6,75 % | 6,66 % |

In Analogie zu dem Kondensationsprodukt aus Brenztraubensäure und Toluol [1]) kommt der vorliegenden Verbindung die Konstitutionsformel

$$C_6H_4.CH_3$$
$$C_6H_5.CH_2—C—COOH$$
$$C_6H_4.CH_3$$

zu, die mit den gefundenen Analysenzahlen im Einklang steht.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß der Eingriff des Phenylbrenztraubensäurerestes in die Parastellung gegenüber der Methylgruppe des Toluols erfolgt ist, wie es für die analoge Reaktion der Brenztraubensäure besonders bewiesen worden ist [2]).

**Benzyldi-p-tolylessigsaures Silber,**

$$C_6H_5.CH_2—C\begin{cases}C_6H_4.CH_3\\C_6H_4.CH_3\\COOAg\end{cases}$$

Zur Charakterisierung des obigen Kondensationsproduktes

[1]) C. Böttinger, Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1596 [1881], u. Aug. Haiss, ebenda **15**, 1474 [1882].

[2]) Vergl. Reintke, Inaugural-Dissert., Freiburg, Schweiz, 1906, Seite 25—26.

als Säure wurde das Silbersalz nach der üblichen Methode dargestellt. 0,5 g fein pulverisierte Säure wurden in Wasser suspendiert, mit einigen Tropfen Ammoniakwasser versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Lösung der Säure und Verjagung des überschüssigen Ammoniaks erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde dann mit einer Lösung von 0,5 g Silbernitrat versetzt. Der ausfallende weiße, käsige Niederschlag erwies sich als ziemlich lichtbeständig, wurde aber doch im dunkelbraunen Vakuumexsiccator zur Analyse getrocknet. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löst er sich etwas in kochendem Wasser.

0,2290 g Substanz gaben
0,0560 g Silber.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{23}H_{21}O_2Ag$: |
|---|---|---|
| Ag | 24,45 % | 24,76 % |

**Benzyldi-p-tolylessigsäuremethylester,**

$$C_6H_5.CH_2-C\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}\cdot COOCH_3$$

Zum Zwecke der weiteren Charakterisierung der obigen Säure wurde ihr Methylester dargestellt.

2 g der Säure (1 Mol.) werden mit 0,9 g Methyljodid (1 Mol.) und 0.4 g Ätzkali (1 Mol. [1]) unter Zusatz von 10 g (12,3 ccm) Methylalkohol im Einschmelzrohr drei Stunden lang im Wasserbade auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich neben Jodkalium ein Öl ausgeschieden, das nach dem Öffnen des Rohres langsam krystallisierte und zwar in feinen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Prismen. Der in der abfiltrierten alkoholischen Lösung bleibende Anteil des Esters ließ sich durch direkten Zusatz von Wasser nicht gut ausfällen, wurde dagegen krystallinisch erhalten.

[1]) Hierbei ist der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds zu 15 % angenommen.

wenn man das Filtrat zunächst mit dem gleichen Volum Methylalkohol verdünnte und dann gewöhnliche Salzsäure (Spez. Gew. 1,12) hinzusetzte. Beide Teile des Esters wurden mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Die so erhaltenen glänzenden, farblosen, sechsseitigen Prismen schmolzen bei 117°. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 1,8 g. Er löst sich in siedendem Methylalkohol beim Erhitzen ziemlich leicht.

Zur Analyse bei 80° getrocknet, ergaben

0,1522 g Substanz
0,4675 g Kohlendioxyd und
0,0964 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2$: |
|---|---|---|
| C | 83,77 % | 83,72 % |
| H | 7,03 % | 6,97 % |

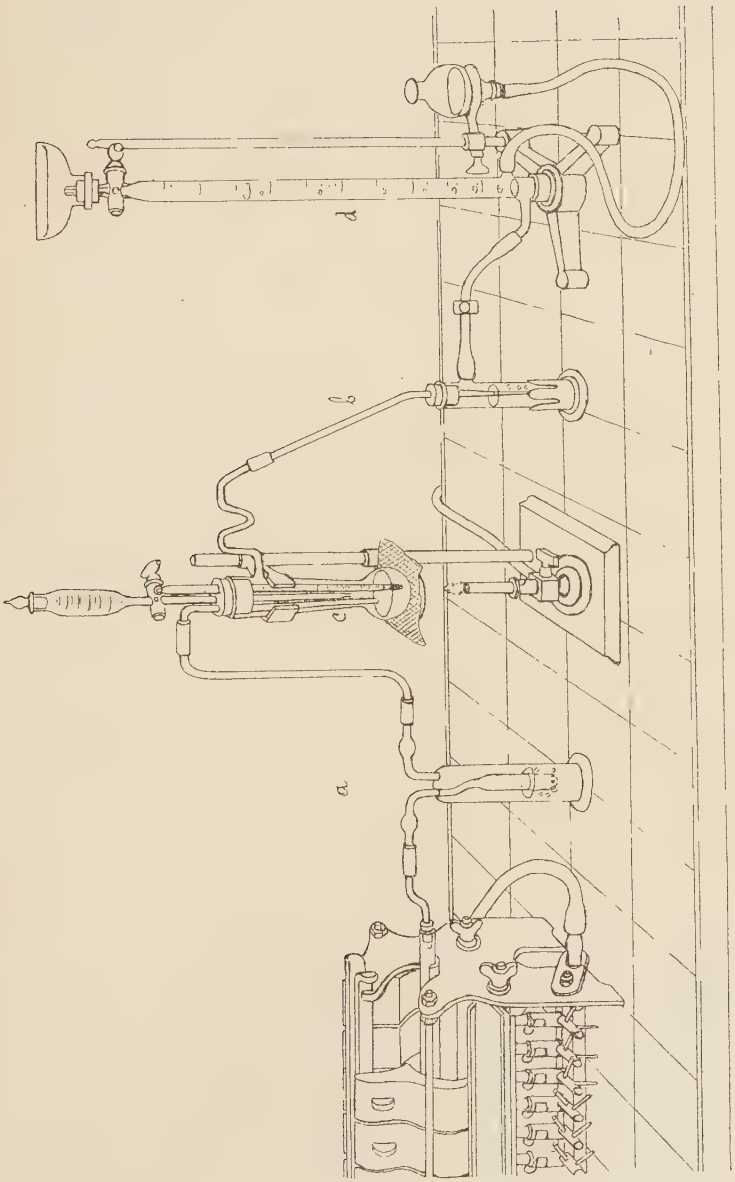
### Kohlenoxyd-Abspaltung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die in Rede stehende tertiäre Säure allmählich, indem sie sich dabei orangegelb färbt. Alsbald tritt eine geringe Kohlenoxyd-Entwicklung ein. Reichlich wird dieselbe, wenn man die Flüssigkeit auf 30° erhitzt. Bei etwa 50° färbt sich die vorher hellgelbe Lösung rotbraun.

Die quantitative Kohlenoxyd-Abspaltung wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Art vorgenommen [1]), d. h. in dem nebenstehend skizzierten Apparat. Die Waschflasche a enthält konzentrirte Schwefelsäure; der Cylinder b kaltgesättigte Natriumbicarbonatlösung. C ist der Zersetzungskolben, d ein mit analytischer Kalilauge beschicktes Azotometer von Schiff.

Es wurde im ersten Versuche bis auf 100° erhitzt. In der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung wurde kein Schwefeldioxyd gefunden.

[1]) Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 53—54 [1906].


b
a

Im zweiten Versuche erhitzte man die Schwefelsäure bis auf 170°. In der Natriumbicarbonatlösung fanden sich dann 0,1440 g = 50,3 ccm Schwefeldioxyd [1]).

I. 0,2228 g Substanz (über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet) gaben
10,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 711 mm Druck.

II. 0,1950 g Substanz lieferten
9,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 705 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | | Berechnet [2]) für $C_{23}H_{22}O_2-CO$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| CO | 5,30 % | 5,40 % | 8,48 % |

Die Entwicklung von Kohlenoxyd erfolgte zum größten Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ein kleiner Rest wurde jedoch erst beim Erwärmen erhalten. Da es möglich schien, daß bei diesem Erwärmen eine Sulfonierung der Substanz eingetreten wäre, welche die unvollständige Abspaltung von Kohlenoxyd veranlaßt haben könnte, so wurde versucht, die Abspaltung bei niedrigerer Temperatur zu Ende zu führen durch Verwendung einer stärkeren Schwefelsäure.

Im Versuch III wurde die Substanz mit 30 ccm einer Schwefelsäure übergossen, die aus 20 ccm konzentrierter Säure und 30 ccm rauchender Schwefelsäure von etwa 7 % Anhydridgehalt hergestellt worden war. Nach Beendigung der starken Kohlenoxydentwicklung in der Kälte wurde die

[1]) Die Bestimmung erfolgte nach den Angaben von W. Autenrieth, Quantitative chemische Analyse, Freiburg i. B. (1899), Seite 155. Dieses Verfahren ist nach Ruff u. Jeroch, (Ber. d. D. chem. Ges. 38, 409 [1905]) nicht einwandfrei, dürfte aber für den vorliegenden Zweck genügen, da es hier nicht darauf ankam, die Menge des entstandenen Schwefeldioxyds mit vollster Genauigkeit festzustellen, sondern nur zu ermitteln, ob viel oder wenig des Gases gebildet worden war.

[2]) Nach der Tabelle für volumetrische Stickstoffbestimmungen von Wolff u. Baumann (Berlin, 1886, Springer). Die Litergewichte von Stickstoff und Kohlenoxyd können für diesen Zweck als gleich betrachtet werden.

entstandene klare Lösung schließlich auch hier auf 150° erhitzt, wobei sie sich tief bräunte. Ein wesentlicher Unterschied in der Menge des erhaltenen Kohlenoxyds war nicht zu konstatieren. Auch hier entwichen die letzten Reste des Gases (0,8 ccm) erst beim Erhitzen.

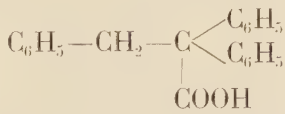
III. 0,1180 g Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 6,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei 17,5° und 715 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2$ CO: |
|---|---|---|
| CO | 5,55 % | 8,48 % |

Es ergibt sich somit die bemerkenswerte Tatsache, daß die vorliegende tertiäre Säure Kohlenoxyd zwar reichlich, aber doch nicht quantitativ abspaltet. Die zurückbleibende Lösung liefert beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag, auch dann nicht, wenn die Reaktion nur in der Kälte beendet worden ist. Das deutet auf eine Sulfonierung des hinterbliebenen Reaktionsproduktes, die wahrscheinlich die Unvollständigkeit der Kohlenoxyd-Abspaltung bewirkt.

## 2. Mit Benzol.

Wenn die Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit Benzol ebenso verlief wie mit Toluol, so war die Entstehung von Benzyldiphenylessigsäure,



zu erwarten. Dieselbe durfte ein gewisses Interesse beanspruchen, weil Neure [1]) im Laboratorium Victor Meyers sehr viel Mühe darauf verwendet hat, sie zu gewinnen, ohne mehr davon zu erhalten, als eben hinreichend war, um den Schmelzpunkt zu nehmen. Neure hatte die Säure dargestellt, indem er das durch Benzylierung von Diphenylacetonitril erhaltene Benzyldiphenylacetonitril,

[1]) Ann. d. Chem. **250**, 147 [1889].

$(C_6H_5)_2\ C\ CN$ .

$CH_2.C_6H_5$ verseifte.

Zur Verifizierung der Neure'schen Angaben wurde versucht, die Säure aus der Phenylbrenztraubensäure darzustellen; allein es zeigte sich, daß die Kondensation der letzteren mit Benzol außerordentlich viel schwerer vor sich ging als mit Toluol. Das ist um so bemerkenswerter, als ein so großer Unterschied bei der *Brenztraubensäure* nicht besteht, indem letztere sich mit Benzol fast ebenso leicht wie mit Toluol vereinigt.

Die Ausführung der Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit Benzol war fast die gleiche wie die oben beschriebene mit Toluol (S. 19). Es trat auch eine Reaktion ein. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser schied sich ein gelb gefärbtes, flockiges Produkt von saurer Natur aus in einer Ausbeute von nur etwa 1 g aus 2 g Phenylbrenztraubensäure. Leider war es nicht einheitlich und konnte nicht in einfache Bestandteile zerlegt werden, weder durch Krystallisation, noch durch chemische Mittel. Ein einziges Mal gelang es, daraus eine minimale Menge einer Säure zu isolieren, die den von Neure angegebenen Schmelzpunkt der Benzyldiphenylessigsäure (162°) besaß. Zur Analyse genügte aber die erhaltene Substanzmenge nicht.

Deshalb wurde noch versucht, auf einem etwas anderen Wege zu der gewünschten Säure zu gelangen. Die Phenylbrenztraubensäure wurde nämlich zunächst mit Phosphorpentachlorid erhitzt in der Hoffnung, sie dadurch in das Chlorid einer Säure von der Formel

$$C_6H_5.CH_2—CCl_2—COOH$$

überzuführen. Diese sollte dann unter Vermittlung von Aluminiumchlorid mit Benzol kondensiert werden. Die Reaktion des Pentachlorids ergab zwar schliesslich eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 121-122°. Allein sie war chlorfrei und phosphorhaltig und konnte wegen ihrer verhältnismäßig großen Zersetzlichkeit noch nicht näher untersucht werden.

Nach diesem Mißerfolg schien es doch geboten, die Phenylbrenztraubensäure auf ihre Kondensationsfähigkeit mit Kohlenwasserstoffen noch etwas weiter zu untersuchen. Bezüglich der Brenztraubensäure hatten Bistrzycki und Reintke [1]) gezeigt, daß sie mit allen drei Xylolen zur Reaktion gebracht werden kann, indem mit dem Ortho- und dem Metaisomeren die zu erwartenden Dixylylpropionsäuren,

$$CH_3.C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad COOH$$

entstehen, während mit dem p-Xylol eine 2.5-Dimethylatropasäure gebildet wird:

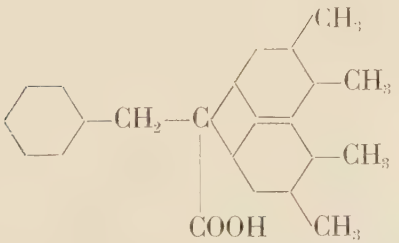
$$CH_2{=}C{-}\overset{(2.5)}{C_6H_3(CH_3)_2}$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad COOH$$

So wurden denn auch hier die drei Xylole in Arbeit genommen.

### 3. Mit o-Xylol:

**Benzyldi-(o-xylyl-)essigsäure**

**[$\beta$-Phenyl-$\alpha$-$\alpha$-di-(o-xylyl-)propionsäure],**




2 g fein pulverisierte Phenylbrenztraubensäure (1 Mol.) wurden allmählich in 20 ccm auf etwa —10° abgekühlte konzentrierte Schwefelsäure unter Umrühren eingetragen. Alsdann wurden unter andauerndem, intensivem Umrühren (Turbine)

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 843 ff. [1905].

4 g o-Xylol (etwa 3 Mol., also ein Überschuß) nach und nach hinzugefügt und die Mischung, die sich alsbald orangegelb färbte, etwa ein und eine halbe Stunde lang durchgerührt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über—5° steigen durfte, da sich sonst Kohlenoxyd aus der gebildeten tertiären Säure abzuspalten begann. Die so erhaltene dunkelrot gefärbte, dicke Flüssigkeit wurde in dünnem Strahle in etwa 1 $^1/_2$ Liter Eiswasser gegossen. Es schied sich ein flockiges, schwach gelb gefärbtes Produkt aus das, über Nacht sich selbst überlassen, krystallinisch wurde. Es wurde dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 4 g, war also beinahe gleich der theoretischen (4.36 g). Bei späteren, gewöhnlich mit größeren Mengen ausgeführten Versuchen war die Ausbeute verhältnismäßig minder gut.

Falls das Rohprodukt nur schwach gefärbt ist, kann es direkt umkrystallisiert werden. Sollte es dagegen stark braunrot gefärbt sein, so löse man es vorher in sehr verdünnter warmer Sodalösung, filtriere die Lösung und fälle das Produkt durch verdünnte Schwefelsäure wieder aus. Die Verbindung wurde gewöhnlich aus Ligroin umkrystallisiert, woraus sie sich in Form von glänzenden, scharfkantigen, vierseitigen Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 160° ausscheidet. Man kann sie auch aus Eisessig krystallisieren und erhält dabei mikroskopische, glänzende Prismen von demselben Schmelzpunkt; es bleibt aber ziemlich viel der Verbindung in der essigsauren Mutterlauge, und überdies scheint sich die auskrystallisierte Substanz in diesem Falle, wenn sie nicht sofort getrocknet wird, an der Luft ziemlich rasch zu verändern. Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, woraus er bei langsamer Verdunstung desselben in schönen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisiert.

Zur ersten Analyse wurde ein aus Ligroin, zur zweiten ein aus Eisessig krystallisiertes Produkt angewendet.

In beiden Fällen wurde die Substanz bei 80° getrocknet.

I. 0,1578 g Substanz gaben
0,4834 g Kohlendioxyd und
0,1038 g Wasser.

II. 0,1567 g Substanz lieferten
0,4813 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

| | Gefunden: I. | Gefunden: II. | Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2$: |
|---|---|---|---|
| C | 83,55 % | 83,77 % | 83,80 % |
| H | 7,30 % | 7,23 % | 7,26 % |

Die Entstehungsweise der Verbindung, ihre Zusammensetzung, Säurenatur und ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure (s. unten) charakterisieren sie als Benzyldi-o-xylylessigsäure.

### Benzyldi-(o-xylyl-)essigsäuremethylester,

$$C_6H_5.CH_2 - \underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}} = [C_6H_3(\overset{(3.4)}{CH_3})_2]_2 .$$

In einem Einschlußrohr wurden 1,5 g der Säure (1 Mol.) mit 0,6 g Methyljodid (1 Mol.), 7,5 g Methylalkohol und 0,27 g Ätzkali (1 Mol.), drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit dem ihm etwa gleichen Volum Methylalkohol und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt. (Vgl. S. 22). Es fiel ein Öl aus, das sehr rasch erstarrte. Es wurde auf einem Tonteller abgepreßt und alsdann mit verdünntem Ammoniakwasser in der Kälte behandelt, um etwa nicht esterifizierte Säure in Lösung zu bringen. Der abfiltrierte Ester wurde gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden nicht gut ausgebildete, mikroskopische Prismen erhalten, die oft zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt waren. In Ligroin ist der Ester viel leichter löslich als die Säure; in Benzol ist er schon in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Methylalkohol, aus dem er auch umkrystallisiert werden kann. Er schmilzt bei 96°-97°.

Analyse des im Vakuum getrockneten Esters:

0,2168 g Substanz gaben
0,6718 g Kohlendioxyd und
0,1524 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{26}H_{26}O_2$: |
|---|---|---|
| C | 84,11 % | 83,87 % |
| H | 7,81 % | 7,53 % |

## Kohlenoxydabspaltung.

Die vorliegende tertiäre Säure verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure ähnlich wie die analoge Benzylditolylessigsäure, d. h. sie löst sich schon in der Kälte unter orangegelber Färbung der Lösung und baldiger geringer Kohlenoxydentwicklung. Beim Erwärmen nimmt die Gasentwicklung sehr rasch zu. Je höher die Temperatur steigt, desto tiefer färbt sich die Lösung, bis sie bei ungefähr 120° schwarz wird. Zugleich tritt Schwefeldioxyd auf, das am Erscheinen von ganz kleinen Gas-, und zwar Kohlendioxydbläschen in der vorgelegten Natriumbicarbonatlösung erkannt wird[1]). Bei der quantitativen Kohlenoxydbestimmung ließ man die Temperatur nicht über 120° steigen.

Es lieferten:

I. 0,2010 g Substanz
11,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17° und 719 mm Druck.

II. 0,1942 g Substanz
11,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd (Luft abgezogen) bei
23° und 712 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2 - CO$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| CO | 6,14 % | 6,00 % | 7,82 % |

[1]) Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. d. D. chem. Ges. 39, 51 [1906].

Die titrimetrische Bestimmung des Schwefeldioxyds ergab, daß sich 0,01056 g = 3,7 ccm Schwefeldioxyd im ersten Falle und 0,01984 g = 6,5 ccm im zweiten Falle gebildet hatten. Das Volum der dem Kohlenoxyd stets beigemengten Luft wurde (bei der zweiten Analyse) in der Art angenähert bestimmt, daß das Kohlenoxyd quantitativ in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption gebracht und das dem Rückstand (unabsorbiertem Stickstoff) entsprechende Luftvolum von dem direkt abgelesenen Kohlenoxydvolum abgezogen wurde.

Um festzustellen, ob bei dieser Kohlenoxydabspaltung das Carbinol

$$C_6H_5.CH_2 \quad C\begin{cases} C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ OH \end{cases},$$

beziehungsweise der entsprechende ungesättigte Kohlenwasserstoff

$$C_6H_5.CH = C[C_6H_3(CH_3)_2]_2,$$

oder eine Sulfosäure entstehe, wurde 1 g der Säure mit 20 ccm destillierter Schwefelsäure der Kohlenoxydabspaltung unterworfen und zwar bei Zimmertemperatur, ohne späteres Erhitzen. Die erhaltene Lösung wurde langsam in Eiswasser gegossen; es entstand eine fast klare Lösung, wonach anzunehmen ist, daß sich eine Sulfosäure oder eine Alkylschwefelsäure gebildet hatte (Vgl. S.25). Sie wurde nicht isoliert.

### 4. Mit m-Xylol.

Unter den bei dem o-Xylol angegebenen Bedingungen vereinigt sich m-Xylol mit Phenylbrenztraubensäure merkwürdigerweise *nicht*. In zwei Versuchen blieb diese vielmehr zum größten Teil unverändert. Bei der Brenztraubensäure haben Bistrzycki und Reintke [1]) gefunden, daß die Kondensation mit m-Xylol, unter Anwendung der gewöhnlichen

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 839 [1905].

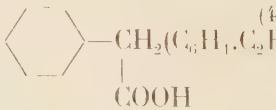
Schwefelsäure von 95 % nur schlecht vor sich geht, und daß sich die Benutzung von 90 %iger Schwefelsäure empfiehlt. Vermutlich werden sich auch für die Phenylbrenztraubensäure Bedingungen finden lassen, unter denen die Paarung mit m-Xylol eintritt. Doch wurden weitere Versuche in dieser Richtung noch nicht angestellt.

## 5. Mit p-Xylol.

Verhältnismäßig viel Mühe wurde darauf verwandt, das Kondensationsprodukt von Phenylbrenztraubensäure mit p-Xylol zu fassen. Führt man die Reaktion in der S. 19 geschilderten Weise [1]) aus, so erhält man beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser keinen Niederschlag, sondern eine klare Lösung. Aus dieser wurde in der üblichen Art zunächst das Baryumsalz einer Sulfosäure isoliert, aus dem weiter die Säure selbst frei gemacht wurde. Dieselbe konnte aus Chloroform gut krystallisiert erhalten werden, lieferte aber bei der Analyse Zahlen, die noch nicht in befriedigender Weise gedeutet werden konnten, weshalb hier nicht darauf eingegangen werden soll. Die Versuche zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse sollen später wiederaufgenommen werden.

## 6. Mit Äthylbenzol:

**Benzyldi-(p-äthylphenyl-)essigsäure,**



Da das Ergebnis der Kondensationen mit den Xylolen nicht befriedigt hatte, wurde noch das isomere Äthylbenzol in Arbeit genommen. Dies geschah auch noch aus einem anderen Grunde. In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit

[1]) Mit dem Unterschiede, daß man als Anfangstemperatur + 5°, als Endtemperatur + 15° wählt.

von Bistrzycki, Mauron und v. Weber hat sich ergeben, daß das Äthylbenzol mit Benzilsäure zum Teil anders als das Toluol reagiert. Es war daher von einigem Interesse festzustellen, ob etwa auch gegenüber der Phenylbrenztraubensäure eine Abweichung zu beobachten wäre.

Zu 50 ccm auf —10° abgekühlte Schwefelsäure fügt man zunächst 3 g fein pulverisierte Phenylbrenztraubensäure, dann allmählich, unter Umrühren, wie bei den früheren Kondensationen, 6 g Äthylbenzol (einen Überschuß). Die sogleich gelb werdende Flüssigkeit wird im Verlaufe von ungefähr zwei Stunden dunkelgelb und zähe, wenn man die Temperatur allmählich von —10° auf + 5° steigen läßt. Man gießt die Mischung langsam in ca. $^3/_4$ Liter Eiswasser. Das ausfallende gelblich gefärbte, halbfeste Produkt wird beim Stehen bald ganz fest. Es wurde auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden schöne, dicke, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 183-184° erhalten. Die Ausbeute an reinem, krystallisiertem Produkt beträgt etwa 2,5 g = 38 % der theoretischen. In kaltem Alkohol ist es leicht löslich, ebenso im kalten Eisessig, aus welchem es auf Zusatz von etwas Wasser in flachen, zugespitzten Prismen krystallisiert.

Mit der bei 105° getrockneten Substanz wurden folgende Analysenzahlen erhalten, die der erwarteten Benzyldi-(äthylphenyl-)essigsäure entsprechen:

0,1806 g Substanz gaben
0,5560 g Kohlendioxyd und
0,1171 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2$: |
|---|---|---|
| C | 83,96 % | 83,80 % |
| H | 7,20 % | 7,26 % |

---

Hier sei ein Versuch erwähnt, der nicht bloß mit dieser äthylierten Säure, sondern auch mit den oben beschriebenen vom Toluol und o-Xylol derivierenden Säuren ange-

stellt wurde, nämlich sie durch Erhitzen auf hohe Temperatur unter Kohlen*di*oxyd-Abspaltung in Methanderivat überzuführen:

$$C_6H_5.CH_2—C\begin{matrix}C_6H_4.C_2H_5\\C_6H_4.C_2H_5\\COOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.CH_2—C\begin{matrix}C_6H_4.C_2H_5\\C_6H_4.C_2H_5\\H\end{matrix}.$$

In allen drei Fälle war der Erfolg ein negativer. Die Säuren erwiesen sich als verhältnismäßig sehr beständig. Die äthylierte Säure z. B. kann bis auf 280° erhitzt werden, ohne daß die geringste Gasentwicklung zu bemerken ist. Bei der großen Leichtigkeit, mit welcher die Carboxylgruppe dieser Säuren Kohlen*mono*xyd abspaltet, ist diese Beständigkeit bemerkenswert.

**Benzyldi-(p-äthylphenyl-)essigsäureäthylester,**

$$C_6H_5.CH_2 \quad C\begin{matrix}C_6H_4.C_2H_5\\C_6H_4.C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

2 g Säure (1 Mol.) wurden in 10 g absolutem Alkohol gelöst, mit 0,87 g Äthyljodid (1 Mol.) und 0,36 g Ätzkali (1 Mol.) versetzt und in einem Bombenrohr drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit Alkohol verdünnt und dann mit verdünnter Salzsäure versetzt (S. 22). Dabei fiel der Ester als dickes Öl aus, das, mit verdünnter Sodalösung und sodann mit Wasser behandelt, bald erstarrte. Aus der nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisierte der Ester in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 61°. Schon in kaltem Alkohol ist er beträchtlich löslich.

Analyse des im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers:

0,1685 g Substanz gaben
0,5176 g Kohlendioxyd und
0,1180 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{27}H_{30}O_2$: |
|---|---|---|
| C | 83,68 % | 83,94 % |
| H | 7,78 % | 7,77 % |

### Kohlenoxyd-Abspaltung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, löst sich die obige Säure in der Kälte nur langsam. Trotzdem fängt die Kohlenoxyd-Abspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur an, indem die Schwefelsäure sich citronengelb färbt. Zur quantitativen Kohlenoxyd-Bestimmung wurde die Lösung allmählich auf 280° gebracht. Dabei entwickelte sich ziemlich viel Schwefeldioxyd, indem sich die Flüssigkeit immer dunkler färbte, bis sie ganz schwarz wurde.

0,1638 g Substanz gaben
9,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
23° und 714 mm Barometerstand (Luft abgezogen).

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2 - CO$: |
|---|---|---|
| CO | 6,04 % | 7,82 % |

Die vorgelegte Natriumbicarbonatlösung enthielt 0,38 g, entsprechend ca. 135 ccm Schwefeldioxyd.

Auch hier zeigte sich also, daß die Kohlenoxyd-Abspaltung nicht ganz quantitativ verlaufen war.

Erwähnt sei schließlich, daß einige qualitative Vorversuche zur Kondensation von Phenylbrenztraubensäure mit Cumol, Cymol, Mesitylen und Naphthalin angestellt wurden. Sie waren aber nicht ermutigend. Mit ersteren beiden Kohlenwasserstoffen trat eine Kondensation ein, doch waren die Produkte schwer zu reinigen. Bei Anwendung der letzteren Kohlenwasserstoffe wurde dagegen die Phenylbrenztraubensäure unverändert zurückerhalten.

## III. KAPITEL.

# Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Phenyldimethylessigsäure.

### Quantitative Bestimmung.

Übergießt man die Phenyldimethylessigsäure (S. 16) mit konzentrierter 94 %iger Schwefelsäure, so geht jene unter deutlicher Gasentwicklung in Lösung. Letztere färbt sich allmählich citronengelb und zeigt im auffallenden Lichte eine grüne Fluorescenz. Bei gelindem Erhitzen nimmt die Gasentwicklung sehr rasch zu. Bei 50°—60° scheint sie am stärksten zu sein, und bei 80° ist sie anscheinend beendet. Vorsichtshalber wurde die Temperatur trotzdem bis auf 100° gesteigert. Zwei in der oben (S. 22) geschilderten Weise ausgeführte quantitative Versuche zeigten, daß diese Kohlenoxydabspaltung ganz glatt verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}(CH_3)_2 = C_9H_{12}O\ ^1) + CO\ .$$

Die im Vakuumexsiccator getrocknete Säure lieferte folgende Zahlen:

I. 0,3214 g Substanz gaben
50,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
21° und 717 mm Barometerstand.

II. 0, 2200 g Substanz gaben
34,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
14° und 703 mm Druck.

[1]) Die resultierende Verbindung $C_9H_{12}O$ wird aber nicht als solche erhalten (siehe unten).

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5 - CO$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| CO | 16.87 % | 16.96 % | 17.07 % |

Schwefeldioxyd war neben dem Kohlenoxyd *nicht* gebildet worden.

Das abgespaltene Gas wurde als Kohlenoxyd charakterisiert, indem es einesteils entzündet wurde, wobei es mit bläulicher Flamme verbrannte, anderenteils in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung zur Absorption gebracht wurde. Um nachzuweisen, daß dem Gase nicht etwa Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen, beigemengt wären, die auch von letzterer Lösung aufgenommen und bei der Flammenprobe übersehen worden sein konnten, wurde bei einem neuen Versuch das abgespaltene über Kalilauge aufgefangene Gas mit Sauerstoff gemischt, getrocknet und verbrannt, wobei Wasserdampf nur in minimalen Spuren erhalten wurde, die durchaus innerhalb der Fehlergrenzen der Methode lagen.

Wie man sieht, *hat der Ersatz von zwei Phenylen der Triphenylessigsäure durch zwei Methyle keinen Einfluß auf die Fähigkeit der Säure zur Kohlenoxydabspaltung ausgeübt.* Die hinterbleibenden Reaktionsprodukte sind aber, wie gleich gezeigt werden soll, in beiden Fällen ganz verschieden.

### Phenylpropylensulfosaures Baryum,

$$(C_9H_9.SO_3)_2Ba + 6aq.$$

Um das nach dem Entweichen von Kohlenoxyd hinterbleibende Produkt näher zu charakterisieren, wurden größere Mengen der tertiären Säure der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen. Dies geschah unter möglichst milden Reaktionsbedingungen, um die Bildung sekundärer Produkte tunlichst einzuschränken.

10 g Phenyldimethylessigsäure wurden mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure zunächst bei Zimmertemperatur so lange stehen gelassen (etwa 30 Stunden), bis die Kohlenoxyd-Entwickelung fast aufgehört hatte: wurde nun die ent-

standene klare Lösung etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 60—70° erhitzt, so trat noch eine geringe Gasentwickelung ein. Zwar war auch dann die Kohlenoxydabspaltung noch nicht absolut beendet, wie eine noch höher erhitzte Probe erkennen ließ. Dennoch wurde die Hauptmenge nicht über 70° erwärmt, sondern erkalten gelassen und langsam in ein Liter Wasser gegoßen. Es entstand eine klare Lösung, die zur Entfernung von Spuren unveränderter Phenyldimethylessigsäure mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde. Beim Abdestillieren hinterließ letzterer einen nur ganz geringen, nicht krystallisierten Rückstand.

Der Umstand, daß die schwefelsaure Lösung nach dem Eingießen in Wasser und dem Erkalten keinen Niederschlag gebildet hatte, deutete schon darauf hin, daß die Reaktion hier anders verlaufen war, als bei der Ditolylmethylessigsäure, aus welcher sich ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, das Ditolyläthylen, gebildet hatte [1]:

$$(C_7H_7)_2C(COOH)—CH_3 = CO + H_2O + (C_7H_7)_2C = CH_2 .$$

Wäre der Vorgang bei der vorliegenden Säure ein analoger gewesen, so hätte man ein $\alpha$-Methylstyrol erhalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(COOH)—CH_3 = CO + H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH_2 .$$

oder vielmehr vermutlich ein Polymeres desselben, da das Styrol durch konzentrierte Schwefelsäure polymerisiert wird [2]. Ein solcher Kohlenwasserstoff hätte sich aber beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser unlöslich abscheiden müssen. Es war also die Bildung anderer Reaktionsprodukte behufs ihrer Isolierung in Betracht zu ziehen.

Zunächst war die Entstehung des entsprechenden Carbinols

[1]) Bistrzycki u. Reintke, Ber. d. D. chem. Ges. 38, 840 [1905].
[2]) Berthelot, Bull. Soc. chim. [2] 6, 296 [1866].

I. $C_6H_5 \quad C(CH_3)_2$

$OH$

nicht ausgeschlossen. Dieses Dimethylphenylcarbinol ist kürzlich von Grignard[1]) aus Acetophenon und Magnesiummethyljodid dargestellt worden. Wahrscheinlicher war von vornherein, dass das Carbinol nicht als solches, sondern als Alkylschwefelsäure von der Formel

II. $C_6H_5—C(CH_3)_2$

$O.SO_2.OH$

vorliege. Diese hätte sich leicht in das Carbinol und freie Schwefelsäure spalten lassen müssen. Ferner lag die Möglichkeit vor, daß in erster Phase zwar *α*-Methylstyrol entstanden war, das aber in zweiter Phase Schwefelsäure *addiert* hatte, wobei wieder verschiedene mehr oder minder wahrscheinliche Additionsarten zu berücksichtigen waren, nämlich die in folgenden Schemata ausgedrückten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C—CH_2 \longrightarrow \text{III.}^2) \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C——CH_2 \quad (OSO_2OH \;\; H)$$

oder IV. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C——CH_2$ ($H \quad OSO_2OH$);

selbst V. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C——CH_2$ ($SO_2OH \quad OH$)

oder VI. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C——CH_2$ ($OH \quad SO_2OH$)

[1]) Chem. Central-Blatt 1900 [2], 34; 1901 [1], 930, 1357; 1901 [2], 623, 624; 1902 [2], 585.

[2]) III ist identisch mit II.

oder (durch Anhydrisierung aus VI)

VII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=CH$

$SO_2OH$

erschienen nicht undenkbar.

Endlich waren direkte Sulfonierungen des Methylstyrols auch noch möglich, wobei Säuren von den Formeln VII, oder

VIII. $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!CH_2$, oder IX. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} C(CH_3)=CH_2 \\ SO_3H \end{matrix}$

hätte entstehen können. Es gelang allmählich, die meisten dieser Formeln als unzutreffend zu erweisen.

Aus der schwefelsauren Lösung ließ sich kein Carbinol (I) mit Äther ausschütteln oder durch Zusatz von Kaliumcarbonat aussalzen, auch nicht mit gewöhnlichem oder überhitztem Wasserdampf übertreiben. Letzterer Versuch schließt die Formeln II und IV aus, da Alkylschwefelsäuren durch überhitzten Wasserdampf aller Wahrscheinlichkeit nach verseift worden wären (siehe unten).

In der nun berechtigten Meinung, daß es sich um eine Sulfosäure handelte, wurde die Lösung, um sie von der überschüssigen Schwefelsäure zu befreien, mit aufgeschlämmten Baryumcarbonat neutralisiert und von dem entstandenen Baryumsulfat abfiltriert. Hierauf wurde das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine glasartige Masse, ungefähr 10 g, die in möglichst wenig Wasser wiederaufgelöst wurde. Diese etwas trübe Lösung wurde filtriert und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten an der Luft schied sich jetzt ein Baryumsalz in mikroskopischen, prismenartigen Krystallen aus, die oft zu ziemlich großen, warzenförmigen Aggregaten vereinigt waren. Sie enthalten Krystallwasser.

Zu seiner Bestimmung wurde die lufttrockene Substanz bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet [1]):

[1]) Es wurde hier sowie bei allen folgenden Krystallwasserbestimmungen stets festgestellt, daß eine weitere Steigerung der Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr bedingte.

I. 0,2890 g Substanz gaben 0,0470 g Wasser.
II. 0,4210 g » » 0,0684 g »
III. 0,2914 g » » 0,0494 g »

| | Gefunden: | | | Berechnet für |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | $C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 6$ aq: |
| $H_2O$ | 16,26 % | 16,24 % | 16,95 % | 16,89 % |

Die Substanz der Analysen I und II stammte von der gleichen Darstellung, während die Substanz der Analyse III von einer neuen Darstellung herrührte. Als aber das Baryumsalz einer dritten Darstellung einer Wasserbestimmung unterworfen wurde, ergab sich überraschenderweise ein Krystallwassergehalt von nur 4 Molekülen:

IV. 1,0907 g lufttrockene Substanz verloren bei 160° 0,1245 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 4$aq: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 11,42 % | 11,93 % |

Hier sei bemerkt, daß in der Literatur schon mehrere Angaben über einen verschiedenen Wassergehalt von Baryumsulfonaten verzeichnet sind. So fand z. B. Muspratt [1]), daß das *methan- und äthansulfonsaure Baryum*, $(CH_3SO_3)_2Ba$, und $(C_2H_5SO_3)_2Ba$, mit einem Molekül Wasser krystallisieren, während Collmann [2]) im ersteren Salz $1\frac{1}{2}$ und Mayer [3]) im zweiten 2 Moleküle Krystallwasser feststellten. Weiter hat das aus Wasser krystallisierte *1,1-äthandisulfonsaure (äthylidendisulfonsaure) Baryum* nach Guareschi [4]) die Formel $CH_3.CH(SO_3)_2Ba + 3$ aq; durch Alkohol ausgefällt, enthält es nach demselben Autor $3\frac{1}{2}$ Moleküle und nach Beilstein [5]) 4 Moleküle. Wird dasselbe Salz durch Alkohol aus *heißer* Lösung gefällt, dann besitzt es nach Beilstein nur 1 Molekül Krystallwasser.

[1]) Ann. d. Chemie **65**, 259 [1848].
[2]) Ann. d. Chemie **148**, 105 [1868].
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **23**, 911 [1890].
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 682 [1879].
[5]) Wahrscheinlich Privatmitteilung von Mauzelius an Beilstein (dessen Handbuch, 3. Auflage, Band I, S. 376).

Sehr wahrscheinlich beruhen diese von einander abweichenden Befunde nicht auf Analysenfehlern der Beobachter, sondern auf Verschiedenheiten der Krystallisationsbedingungen, namentlich hinsichtlich der Konzentration und mehr noch der Temperatur.

Jedenfalls hatten die hier vorliegenden verschiedenen Baryumsalze nach der Entwässerung den gleichen Baryumgehalt:

V. 0,3526 g Substanz gaben 0,1508 g Baryumsulfat.
VI. 0,2026 g « « 0,0866 g « «
VII. 0,2500 g » « 0,1083 g «

| | Gefunden: | | | Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6S_2Ba$: |
|---|---|---|---|---|
| | V. | VI. | VII. | |
| Ba | 25,18 % | 25,16 % | 25,50 % | 25,85 % |

Hierbei korrespondieren die Substanzen der Analysen II und V, III und VI, IV und VII.

Zu aller Sicherheit wurde das Baryumsalz der dritten Darstellung verbrannt und zwar gemischt mit Bleichromat, dem 20 % seines Gewichtes an Kaliumbichromat zugesetzt worden waren. Die Substanz war vorsichtig bei 190° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden.

0,2043 g Substanz gaben
0,2977 g Kohlendioxyd und
0,0723 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_{15}H_{18}O_6S_2Ba$: |
|---|---|---|
| C | 39,74 % | 40,65 % |
| H | 3,93 % | 3,39 % |

Berücksichtigt man, daß das vorliegende Baryumsalz, wie besondere Versuche ergeben hatten, außerordentlich schwer verbrennlich ist, so wird man die obigen Zahlen gelten lassen.

Die so ermittelte Zusammensetzung schließt die Formeln V und VI (S. 39) aus, stimmt dagegen auf VII, VIII oder IX. Zwischen letzteren drei Formeln konnte ein Oxydationsversuch entscheiden. Säuren, die nach den Schemata VII

oder VIII konstituiert wären, sollten bei der Oxydation *Benzoesäure* ergeben, während eine Verbindung der Formel IX *Benzolsulfosäure* liefern müßte. Es wurde daher das vorliegende Baryumsalz mit Kaliumpermanganatlösung sowie mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung oxydiert und festgestellt, daß dabei keine Benzoësaure entstanden war. Das würde für die Formel IX sprechen, die ohnehin wahrscheinlicher ist als VII oder VIII, weil eine Sulfonierung des Benzolkernes leichter eintreten dürfte als die einer Methylen- oder Methylgruppe. Daß auch eine solche eintreten *kann*, wird im nächsten Kapitel bewiesen werden. Immerhin wird man eher geneigt sein, an eine Sulfonierung des Benzolkernes zu glauben. Ganz sicher bewiesen ist die Formel IX noch nicht. Die Oxydation des sulfosauren Baryumsalzes die übrigens ganz auffallend schwer vor sich ging, muß mit einer größeren Menge Substanz wiederholt werden, um womöglich die Benzolsulfosäure selbst zu fassen. Der für die Verbindung gewählte Name paßt auf alle Formeln VII, VIII oder IX.

**Phenylpropylensulfosaures Kalium,**

$$C_9H_9.SO_3K + 1 \text{ aq.}$$

Zunächst wurde zur weiteren Sicherung der angenommenen Bruttoformel der Säure auch noch deren Kaliumsalz dargestellt und analysiert. Es wurde erhalten, indem eine Lösung des Baryumsalzes auf dem kochenden Wasserbade so lange mit einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung allmählich versetzt wurde, bis jene eben schwach alkalisch reagierte:

$$(C_9H_9.SO_2.O)_2Ba + K_2CO_3 = 2C_9H_9.SO_3K + BaCO_3.$$

Das Filtrat von dem gebildeten unlöslichen Baryumcarbonat, wurde bis zur beginnenden Krystallisation auf dem Wasserbade verdampft. Beim Erkalten und langsamen Verdunsten krystallisierte das Kaliumsalz in kleinen, seidenglänzenden, zu Rosetten gruppierten Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser:

0,7239 g lufttrockene Substanz verloren bei 120°
0,0517 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_9H_9O_3SK + 1$ aq: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 7,14 % | 7,08 % |

Die Analysen des bei 130° getrockneten Rückstandes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1938 g Substanz gaben
0,0705 g Kaliumsulfat

II. 0,1302 g Substanz lieferten
0,1232 g Baryumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_9H_9O_3SK$: |
|---|---|---|
| K | 16,34 % | 16,58 % |
| S | 13,00 % | 13,55 % |

Die Schwefelbestimmungen in diesem und den später zu beschreibenden sulfosauren Salzen erwiesen sich, ähnlich wie die Verbrennung, ungemein schwierig. Erhitzen mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 260—280° genügte keineswegs zur vollständigen Oxydation der Sulfogruppen. Erst als die Substanz mit 2 ccm Salpetersäure (Sp. Gew. 1,52) 14—15 Stunden lang auf 330—350° erhitzt wurde, wurden die obigen annähernd richtigen Zahlen erhalten.

Aus gewöhnlichem Alkohol (von 92 Gew.-Proz.) krystallisiert das Salz in mikroskopischen Nadeln und zwar auch, wie aus der wässerigen Lösung, mit einem Molekül Krystallwasser:

0,2242 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 120°
0,0154 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_9H_9O_3SK + 1$ aq: |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,87 % | 7,08 % |

Analyse des entwässerten Salzes:

0,2088 g Substanz gaben
0,0776 g Kaliumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_9H_9O_3SK$: |
|---|---|---|
| K | 16,69 % | 16,58 % |

Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den von der Theorie für ein *Sulfonat* verlangten recht gut überein. Zum Vergleiche seien die Werte angeführt, die sich für die entsprechenden, um ein Molekül Wasser reicheren alkylschwefelsauren Salze ergeben würden:

Es berechnen sich

| | | für $(C_9H_{11}SO_4)_2Ba + 6$ aq: | für $C_9H_{11}.SO_4K + 1$ aq: |
|---|---|---|---|
| | $H_2O$ | 16,00 % | 6,62 % |
| für die wasserfreien Salze. | Ba | 24,14 » | – |
| | K | — | 15,40 » |
| | C | 38,11 » | 42,49 » |
| | H | 3,88 » | 4,33 » |
| | S | 11,29 » | 12,59 » |

Eine Alkylschwefelsäure und ihre Salze würden ferner leicht verseifbar sein. Dies ist aber bei den vorliegenden Salzen nicht der Fall:

Zur eventuellen Verseifung, wurde die nach der Kohlenoxyd-Abspaltung aus 4 g Phenyldimethylessigsäure mittels 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Lösung in ihr 6-faches Volum Wasser gegossen und 24 Stunden auf einem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Es wurde aber kein Carbinol oder höchstens Spuren eines solchen in Freiheit gesetzt, indem, wie schon S. 40 erwähnt, alle Versuche zur Isolierung eines Carbinols aus der erhitzten Flüssigkeit erfolglos blieben. Ein weiterer Beweis, daß eine irgendwie beträchtliche Verseifung überhaupt nicht eingetreten war, liegt darin, daß die schwefelsaure Lösung, auf phenylpropylensulfosaures Baryum weiter verarbeitet, die gewöhnliche Menge des Salzes lieferte.

Dieses Salz wurde auch für sich auf seine Verseifbarkeit untersucht und zwar auf folgende Weise:

0,5066 g krystallwasserhaltiges Salz (der zweiten Darstellung, also 6 Mol. Wasser enthaltend) wurden 4 Stunden mit 10 ccm 10-prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, alsdann mit 10 ccm Wasser versetzt und wieder 4 Stunden gekocht. Die Lösung trübte sich etwas. Die nicht

filtrierte Flüssigkeit wurde hierauf mit Baryumchloridlösung im kleinen Überschuß in der Siedehitze versetzt, um auch die eventuell freigemachte Schwefelsäure zu fällen.

0,5066 g Baryumsalz gaben insgesamt
0,0275 g Baryumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $2H_2SO_4$ aus $C_{18}H_{22}O_8S_2Ba + 6\,aq$: |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 2,28 % | 29,04 % |

Diese Zahlen entsprechen, wie man sieht, keineswegs denjenigen, welche man bei der quantitativen Verseifung einer Alkylschwefelsäure hätte erwarten können.

Um festzustellen, ob dieser geringe Grad von Hydrolyse nicht vielleicht auf eine Unzweckmässigkeit den zur Verseifung gewählten Bedingungen zurückzuführen wäre, wurde gewöhnliches, äthylschwefelsaures Kalium, $C_2H_5SO_4K$, unter ganz genau denselben Umständen verseift:

0,5007 g Substanz gaben
0,6968 g Baryumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $H_2SO_4$ aus $C_2H_5SO_4K$: |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 58,45 % | 59,74 % |

Die Verseifung ist hier also so gut wie vollständig. Man darf somit annehmen, daß die obige neue Verbindung kein alkylschwefelsaures Baryumsalz ist.

Dagegen ist dieses, wie auch andere Sulfonate, einer fast quantitativen Hydrolyse zugänglich, wenn es mit 20-prozentiger Salzsäure im Bombenrohr 5 Stunden auf 170° erhitzt wird:

0,4528 g krystallwasserhaltiges Baryumsalz, mit 5 ccm Salzsäure erhitzt und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt, gaben im ganzen
0,2876 g Baryumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $2H_2SO_4$ aus $C_{18}H_{18}O_6S_2Ba + 6\,aq$: |
|---|---|---|
| $H_2SO_4$ | 26,68 % | 30,67 % |

Die berechneten Zahlen entsprechen der Gleichung:

$$(C_9H_9.SO_3)_2Ba + 6\ aq + 2H_2O + BaCl_2 = 2\ C_9H_{10} + 6\ H_2O + 2\ BaSO_4 + 2\ HCl.$$

Endlich wurde ein Versuch gemacht, die Anwesenheit einer doppelten Bindung im Molekül der vorliegenden Sulfosäure nachzuweisen. Nach v. Baeyer [1]) werden ungesättigte *Carbonsäuren* in kalter, sodaalkalischer Lösung durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung oxydiert, indem die Mischung sich *augenblicklich* braun färbt. Beim analogen Versuch mit den obigen beiden Salzen trat nun erst beim längeren Erwärmen eine erhebliche Reduktion des zugesetzten Kaliumpermanganats ein. Aber daraus läßt sich kein Argument gegen die Annahme einer doppelten Bindung herleiten. Die Baeyer'sche Regel ist nämlich nur für *Carbon*säuren aufgestellt worden, und es läßt sich nicht ohne weiteres annehmen daß sie auch für ungesättigte *Sulfo*säuren *allgemein* giltig ist. Vgl. S. 59.

Nun wandte sich die Arbeit dem Studium der einfachsten tertiären Säure, der Trimethylessigsäure, zu.

[1]) Ann. d. Chem. 245, 146 [1888].

## IV. KAPITEL.

# Kohlenoxydabspaltung aus der Trimethylessigsäure.

Übergießt man Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst sich erstere sehr leicht und farblos auf, aber ohne Entwicklung von Kohlenoxyd. Erst beim Erhitzen auf 85°-90° tritt dieses Gas auf. Bei den zwei ersten Versuchen zur quantitativen Kohlenoxyd-Bestimmung wurde die in konzentrierter Schwefelsäure gelöste Trimethylessigsäure bis auf 170° erhitzt.

I. 0,2004 g im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten
28,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
23,5° und 716 mm Barometerstand.

II. 0,2792 g Substanz gaben
55,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
23,5° und 713,5 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| CO | 14,97 % | 21,18 % | 27,45 % |

Da die Trimethylessigsäure schon bei 163,7—163,8° siedet [1]), war es nicht unmöglich, daß beim Erhitzen bis auf 170° sich ein Teil der Trimethylessigsäure verflüchtigt und dadurch der Kohlenoxyd-Abspaltung entzogen hätte. Die Verschiedenheit der erhaltenen Werte wäre dann durch eine verschieden starke Verflüchtigung der Säure zu erklären. Um diese Fehlerquelle möglichst auszuschließen, wurde die Lösung nur bis auf 120° erhitzt, aber länger.

[1]) Butlerow, Ann. d. Chem. **173**, 355 [1874].

Auf diese Weise behandelt, lieferten
0,3042 g Substanz
67 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
26,5° und 713 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_5H_{10}O_2 - CO$: |
|---|---|---|
| CO | 22,98 % | 27,45 % |

Diese Zahlen waren schon besser, doch noch nicht befriedigend. Es schien aber noch möglich, daß selbst bei nur 120° ein Teil der Trimethylessigsäure durch Verflüchtigung verloren ginge. Um das zu vermeiden, wurde bei den folgenden Bestimmungen der aus dem ersten Kolben heraustretende Gasstrom durch kalte konzentrierte Schwefelsäure geleitet, die sich in einem zweiten, dem ersten ganz ähnlichen Rundkolben befand und den Zweck hatte, die etwa entweichenden Dämpfe von Trimethylessigsäure aufzunehmen. Nach dem Passieren des zweiten Kolbens wurde das Gas wie gewöhnlich über Kalilauge aufgefangen.

Als die Kohlenoxydentwicklung nur mehr eine geringe war, wurde der zweite Kolben auch auf 110°—120° erhitzt, wobei eine schwach gelbliche Färbung des Kolbeninhalts und eine Zunahme des Kohlenoxydvolums um etwa 1.5 ccm eintrat.

Für die nachstehenden Bestimmungen wurde eine gut krystallisierte Trimethylessigsäure benutzt, die scharf abgepreßt und im Vakuum getrocknet worden war und zwar für Analyse I und II über konzentrierter Schwefelsäure, für III über Calciumchlorid. Ihr Schmelzpunkt lag bei 35—35,5° während er nach Butlerow bei 35,3—35,5° liegen soll. Daß die Säure hinlänglich rein war, ergab ihre Titrierung, bei welcher für die Probe der Analyse I 98,97 % gefunden wurden.

I. 0,1652 g Substanz lieferten
40,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 711 mm Druck.

II. 0,1958 g Substanz gaben
46,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die beigemengte Luft abgezogen) bei
19° und 712 mm Barometerstand.

III. 0,1368 g Substanz entwickelten
32,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd (die Luft abgezogen) bei
22° und 709 mm Druck.

| | Gefunden: | | | Berechnet für $C_7H_{10}O_2 - CO$: |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| CO | 26,56 % | 25,71 % | 25,43 % | 27,45 % [1] |

Bei der zweiten und dritten Bestimmung wurde auch das in der zwischengeschalteten Natriumbicarbonatlösung zurückgehaltene Schwefeldioxyd ermittelt. Seine Menge belief sich auf 0,0525 g, entsprechend 18,3 ccm, bezw. auf 0,0352 g, entsprechend 12,3 ccm. Die dem Kohlenoxyd stets beigemengte geringe Luftmenge (meist kaum ein ccm) war bei der ersten Analyse nicht besonders bestimmt worden. Auch in diesem Falle (vrgl. S. 37) wurde bei einer vierten Kohlenoxydabspaltung das erhaltene Gas mit Sauerstoff gemischt und die sorgfältig getrocknete Mischung verbrannt. Dabei wurde *kein* Wasser gebildet, ein Beweis, daß dem Kohlenoxyd kein wasserstoffhaltiges Gas beigemengt gewesen war.

Die obigen Zahlen zeigen, daß, wenn auch die Kohlenoxydabspaltung bei der Trimethylessigsäure nicht absolut quantitativ verläuft, sie doch eine fast quantitative ist.

*Die Kohlenoxydabspaltung geht also bei der trimethylierten Essigsäure ebenso vor sich, wie bei der triphenylierten Säure. Die Raumerfüllung oder die saure Natur der Phenylgruppen ist auf die Eliminierung der Carbonylgruppe nicht von Einfluß.* Wohl aber besteht eine Verschiedenheit in beiden Fällen hinsichtlich des nach der Abspaltung hinterbleibenden Produktes.

### Isobutylendisulfosaures Baryum,

$$C_4H_6(SO_3)_2Ba + 4(?)H_2O .$$

Um festzustellen, was aus der Trimethylessigsäure bei der Kohlenoxyd-Abspaltung resultierte, wurden 3 g Trimethyl-

[1]) Für eine Säure von 98,97 % berechnet sich CO zu 27,17 %.

essigsäure mit 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Schwefelsäurebad auf 105—110° erhitzt (Temperatur des Gemisches, nicht des Bades) und zwar 1 $^1/_4$—1 $^1/_2$ Stunden lang. Anfangs entwich viel Kohlenoxyd, später trat Schwefeldioxyd auf, indem sich die Flüssigkeit etwas schwärzte. Die erkaltete Lösung wurde in $^1/_2$ Liter Wasser gegossen. Da sich alles klar auflöste, (vergl. Seite 38), wurde die Lösung in der Hitze mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt, vom gefälltem Baryumsulfat abfiltriert und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde alsdann mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und allmählich mit gewöhnlichem (etwa 93-gewichtsprozentigem) Alkohol versetzt. Es krystallisierte alsbald ein Baryumsalz in schönen, glänzenden, farblosen Krystallen, die, mit unbewaffnetem Auge betrachtet, als feine Prismen oder Nadeln erschienen, unter dem Mikroskop aber als viereckige, schiefwinkelige Täfelchen. Die Ausbeute an *krystallisiertem* Produkt betrug ungefähr 3,5 g (= 28 % der theoretischen Menge).

Die analytische Untersuchung desselben gestaltete sich zu einer außerordentlich langwierigen. Es wurden zahlreiche Proben des Salzes dargestellt und ihr Krystallwasser sowie Baryum bestimmt. Dabei ergaben sich nicht nur erhebliche Schwankungen im Wasser-, sondern auch im Baryumgehalt. Die Inkonstanz des Krystallwassers wäre durch die wechselnde Stärke des zur Krystallisation verwendeten Alkohols einigermaßen erklärlich gewesen: der schwankende Baryumgehalt indessen deutete darauf hin, daß die Substanz nicht einheitlich sei, und zwar ließen die Analysenzahlen vermuten, daß ein Gemisch vorliege, welches hauptsächlich ein disulfosaures neben wenig monosulfosaurem Salz enthielte. Zwar glückte es gelegentlich, durch Krystallisieren des Salzgemisches aus wässerigem Alkohol ein Produkt zu erhalten, das den Analysen nach als fast einheitliches disulfosaures Baryum zu betrachten war:

I. 0,9187 g lufttrockene Substanz verloren bei 150° 0,1540 g Wasser.

II. 0,5755 g Substanz (lufttrocken) gaben bei 170° 0,0975 g Wasser.

| | Gefunden: I. | II. | Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Ba + 4$ aq: |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 16,76 % | 16,94 % | 17,00 % |

Baryum-, Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in einem Salze, das nur 16,09 % Krystallwasser [1]) enthalten hatte:

I. 0,2074 g bei 150° getrocknete Substanz gaben 0,1367 g Baryumsulfat.

II. 0,2013 g wasserfreie Substanz lieferten 0,1011 g Kohlendioxyd und 0,0418 g Wasser.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Ba$: |
|---|---|---|
| Ba | 38,80 % | 39,10 % |
| C | 13,70 » | 13,66 » |
| H | 2,30 » | 1,71 » |

Allein noch öfters befriedigten die Analysenzahlen anderer Salzproben gar nicht, sodaß schließlich das Baryumsalz als wenig geeignet zur Charakterisierung des Reaktionsproduktes erschien. Sein weiteres Studium wurde daher aufgegeben und zwar um so mehr, als inzwischen das Blei- und das Kaliumsalz sich als leichter in reinem Zustande darstellbar erwiesen hatten.

### Isobutylendisulfosaures Blei,

$$C_4H_6(SO_3)_2Pb + 2 \text{ aq.}$$

Behufs Darstellung der beiden folgenden Salze wurde die Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wie auf Seite 51 angegeben mit dem Unterschiede, daß man die Einwirkung *längere Zeit*, nämlich 3—4 Stunden vor sich gehen ließ. Die schwefelsaure Lösung wurde nach

[1]) Einmal wurde ein Salz mit nur 9,01 % $H_2O$, entsprechend zwei Molekulen (ber. 9,29 %) $H_2O$ erhalten.

dem Eingießen in Wasser mit Bleicarbonat neutralisiert, filtriert und bis fast zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser, in dem er sehr leicht löslich ist, umkrystallisiert. So wurden ziemlich große, vierseitige Tafeln (A) und kleine Prismen (B) erhalten. In einem speziellen Versuche gingen beim vorsichtigen Wiedererhitzen der Mischung zunächst die kleinen, prismenartigen Krystalle in Lösung. Wurde letztere an der Luft langsam verdunstet, so schieden sich große, dicke Tafeln (C) aus, ganz ähnlich den vorerwähnten vierseitigen Tafeln (A). Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen den beiden Krystallformen A und B ist demnach nicht anzunehmen, zumal da A und C den gleichen Wasser- und Bleigehalt aufweisen.

I. 0,9932 g lufttrockenes Bleisalz, Form A, gaben, auf 140° erhitzt,
0,0822 g Wasser.

II. 0,6222 g lufttrockenes Bleisalz, Form C, gaben bei 140°
0,0485 g Wasser.

| | Gefunden: I. | II. | Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Pb + 2\,H_2O$: |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 8,27 % | 7,79 % | 7,88 % |

III. 0,2007 g wasserfreies Bleisalz, Form A, lieferten
0,1454 g Bleisulfat [1]).

IV. 0,2109 g entwässertes Bleisalz, Form C, gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht,
0,1520 g Bleisulfat.

| | Gefunden: III. | IV. | Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Pb$: |
|---|---|---|---|
| Pb | 49,47 % | 49,22 % | 49,16 % |

V. 0,2110 g wasserfreies Bleisalz, Form A, gaben
0,0922 g Kohlendioxyd und
0,0335 g Wasser.

---

[1]) Nicht durch Abrauchen mit Schwefelsäure erhalten, sondern als Bleisulfid gefällt und mit Salpetersäure oxydiert.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_4H_6(SO_3)_2Pb$: |
|---|---|---|
| C | 11,92 % | 11,41 % |
| H | 1,76 % | 1,43 % |

Das Bleisalz ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

### Isobutylendisulfosaures Kalium,

$$C_4H_6(SO_3K)_2.$$

Am eingehendsten von den Salzen der vorliegenden Disulfosäure wurde das des Kaliums untersucht. Es wurde in üblicher Weise dargestellt, indem die (nach den Angaben auf S. 52 erhaltene) verdünnte, schwefelsaure Lösung der Disulfosäure zunächst mit Baryumcarbonat neutralisiert wurde. Das Filtrat (vom Baryumsulfat und überschüssigen Carbonat) wurde auf dem siedenden Wasserbade so lange mit Kaliumcarbonat versetzt, bis es alkalisch zu reagieren eben anfing. Das dabei ausgefallene Baryumcarbonat wurde abfiltriert und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten schied sich das Kaliumsalz in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die sich, abfiltriert und abgepreßt, als rein erwiesen. Die Mutterlaugen lieferten bei weiterer Konzentration noch kleine Mengen krystallisiertes Salz. Im Ganzen wurde aus 3 g Trimethylessigsäure das gleiche Gewicht isobutylendisulfosaures Kalium gewonnen, d. h. etwa 35 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Es ist in kaltem Wasser leicht löslich. Die Krystalle sind wasserfrei.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen in dem bei 140° getrocknetem Salze:

I. 0,2503 g Substanz gaben
0,1531 g Kohlendioxyd und
0,0545 g Wasser.

II. 0,1443 g Substanz lieferten
0,0882 g Kohlendioxyd und
0,0293 g Wasser.

Schwefelbestimmungen:

I. 0,1735 g Kaliumsalz gaben
0,2692 g Baryumsulfat.

II. 0,1607 g Kaliumsalz gaben
0,2528 g Baryumsulfat.

Kaliumbestimmungen:

I. 0,2151 g Substanz gaben
0,1277 g Kaliumsulfat.

II. 0,1755 g Substanz lieferten
0,1050 g Kaliumsulfat.

| | Gefunden: | | Berechnet für $C_4H_6(SO_3K)_2$: |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 16,68 % | 16,67 % | 16,43 % |
| H | 2,42 » | 2,26 » | 2,05 » |
| S | 21,31 » | 21,61 » | 21,91 » |
| K | 26,66 » | 26,87 » | 26,81 » |

Sämtliche Analysen rührten von Substanzen der *gleichen* Darstellung her. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden im Sauerstoffstrom mit Hilfe von Bleichromat, dem 20 % Kaliumbichromat beigemischt waren, durchgeführt. Hier sei noch einmal hervorgehoben, daß die vollständige Zersetzung der Substanz bei der Schwefelbestimmungen nach Carius überaus schwer vor sich geht. Es erwies sich als unbedingt notwendig, das Erhitzen mit der Salpetersäure bei Temperaturen von ungefähr 300° bis 320° vorzunehmen und zwar während 14—15 Stunden.

Um sicher zu sein, daß unter diesen Bedingungen eine vollständige Oxydation des Schwefels erreicht worden war, wurde die Schwefelbestimmung nach der Methode von Brügelmann[1]) wiederholt, d. h. durch Erhitzen der mit Ätzkalk gemischten Substanz im Sauerstoffstrom unter Verwendung eines Verbrennungsrohrs aus Jenaer Glas. Hierbei wird das Gemenge von Kalk und Substanz nach dem Glühen schließlich in viel Wasser gebracht, mit Salzsäure angesäuert,

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. (Fresenius), 16, 1 [1877].

filtriert und mit Baryumchlorid versetzt. Es verdient nur bemerkt zu werden, daß unter diesen Umständen (bei Gegenwart der relativ sehr großen Mengen von Calciumchlorid) die *vollständige* Ausscheidung des Baryumsulfats nur erfolgt, wenn die Lösung stark verdünnt ist (mindestens auf ein Liter) und *mehrere* Tage unter Erwärmen sich selbst überlassen wird, eine Beobachtung, die wir bei dieser Art von Analysen auch schon früher gemacht haben.

0,1845 g Substanz gaben nach dieser Methode
0,2925 g Baryumsulfat.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_4H_6(SO_3K)_2$: |
|---|---|---|
| S | 21.77 % | 21.91 % |

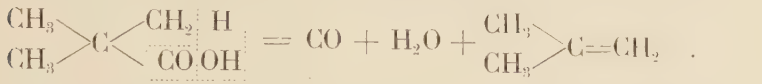
### Isobutylendisulfosäure,

$C_4H_6(SO_3H)_2$.

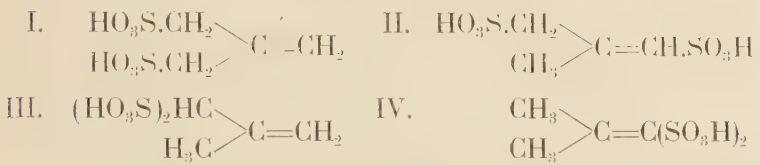
Das vorstehend beschriebene Bleisalz wurde zur Darstellung der freien Säure benutzt, indem seine wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gesättigt wurde. Das ausgeschiedene Bleisulfid wurde abfiltriert, das farblose Filtrat zunächst auf dem Wasserbade stark eingeengt und schließlich in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Dabei krystallisierte die Sulfosäure allmählich in farblosen, rhombenförmigen oder sechsseitigen, mikroskopischen Täfelchen aus, die an freier Luft rasch zerflossen; doch gelang es, sie auf Thon abzupressen und im Exsiccator zu trocknen. Sie schmolzen dann bei 63—64° nach vorhergehendem Erweichen und erwiesen sich als aschenfrei. Bei der großen Hygroskopizität der Säure wurde auf ihre Analyse verzichtet, zumal da ihre Zusammensetzung durch die Analysen ihrer Salze vollkommen gesichert erschien.

Was nun die Konstitution der Säure betrifft, so läßt sich jene noch nicht genau angeben. Mit Rücksicht darauf, daß Bistrzycki und Reintke (vergl. S. 38) bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus der Di-p-tolylmethylessigsäure zu dem Di-p-tolyläthylen gelangten, läßt sich vermuten, daß auch im vorliegenden Falle die Reaktion zunächst ana-

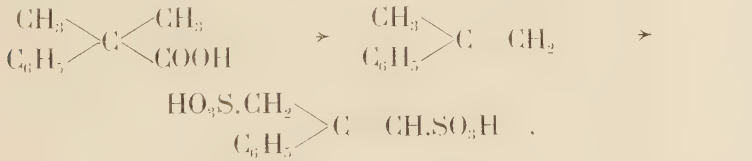
log verlaufen ist, d. h. daß aus der Trimethylessigsäure in der ersten Phase Isobutylen entstanden ist:



In welcher Weise dieses hypothetische Zwischenprodukt aber sulfoniert worden ist, bleibt zunächst fraglich. Theoretisch lassen sich vier Isobutylendisulfosäuren ableiten:



Es ist vielleicht möglich, durch *sehr vorsichtige* [1]) Oxydation (siehe unten) der Säure zu einer Entscheidung zwischen diesen Formeln zu gelangen. Doch sind entsprechende Versuche noch nicht durchgeführt worden (Vgl. S. 59). Die Formeln III und IV, bei denen zwei Sulfogruppen an *einem* Kohlenstoffatom haften, sind wenig wahrscheinlich. Formel I erscheint eher zutreffend als II, weil man bei Annahme der Formel II erwarten sollte, daß die Phenyldimethylessigsäure bei der Kohlenoxydabspaltung unter ganz ähnlichen Bedingungen gleichfalls eine *Di*sulfosäure liefern sollte:



während sie in Wirklichkeit ausschließlich eine *Mono*sulfosäure ergeben hat (S. 37 ff.)

In jedem Falle ist die beim Erhitzen von Trimethylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf etwa 110°

---

[1]) Die Äthylensulfosäure wird durch Kaliumpermanganat gemäß der Gleichung $CH_2{:}CH.SO_3H + 6O = 2CO_2 + H_2O + H_2SO_4$ vollständig zerstört (Kohler, Am. Chem. Journ. **20**, 686 [1898]).

so leicht eingetretene *Disulfonierung höchst bemerkenswert. Sie zeigt, daß auch rein aliphatische Substanzen der direkten Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure unschwer zugänglich sein können.* Das ist, so weit uns bekannt, bisher nur in einem einzigen Falle sicher beobachtet worden, nämlich von Worstall[1]) beim Octan, und auch hier wurde nur eine Monosulfosäure erhalten [2]). Die zahlreichen bereits beschriebenen aliphatischen Disulfosäuren wurden entweder unter Verwendung von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid oder auf indirektem Wege (z. B. Einwirkung von Natriumsulfit auf Alkylhalogenide) gewonnen.

Die Isobutylendisulfosäure verdient auch an sich ein näheres Studium, weil bisher nur ganz wenige *ungesättigte* aliphatische Sulfosäuren bekannt sind. Drei Versuche, welche die Säure als Sulfosäure und als ungesättigt charakterisieren, sind die folgenden:

1. Wird das isobutylendisulfosaure Baryum mit der etwa 20 fachen Menge 10 %iger Salzsäure einige Stunden gekocht, so tritt eine nur minimale Abspaltung der Sulfogruppen ein.

0,3977 g wasserfreies Baryumsalz lieferten dabei nur 0,0053 g Baryumsulfat statt (bei vollständiger Hydrolyse) 0,4558 g des letzteren.

2. Läßt man zu einer verdünnten Lösung der freien Säure bei Zimmertemperatur Bromwasser hinzutropfen, so wird die Lösung ziemlich rasch entfärbt, indem sie sich etwas trübt. Diese Reaktion wurde bisher noch nicht weiter

[1]) Amer. Chem. Journ. **20**, 664 [1898]. Ein zweiter Fall, der aber noch nicht genügend sicher und in seinem Verlauf noch gänzlich rätselhaft erscheint, ist die Bildung der Sulfosäure $C_3H_7O_3SO_3H$ aus Citronensäure und konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade (nach Wilde, Ann. d. Chem. u. Pharm. **127**, 170 [1863]).

[2]) Auch in der Litteratur der alicyclischen Verbindungen haben wir nur eine Sulfonierung aufgefunden, die mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt wurde, nämlich die Darstellung der Sulfocamphylsäure aus Camphersäure nach Walter (Ann. de Chim. et de Phys. [3] **9**, 179 [1843]).

verfolgt. Erwähnt sei, daß die Äthylensulfosäure mit Bromwasser im Sinne der folgenden Gleichung reagiert [1]):

$$CH_2{:}CH.SO_3H + Br_2 = CH_2{:}CBr.SO_3H + HBr.$$

3. *Oxydation des Kaliumsalzes mittels Kaliumpermanganat.* Wird zu einer verdünnten Lösung von isobutylendisulfosaurem Kalium bei Zimmertemperatur eine 4 %ige Kaliumpermanganatlösung gesetzt, so tritt zwar nicht momentan, aber doch sehr bald (binnen weniger als eine Minute) eine Reduktion des letzteren ein. Bei weiterem Zusatz zeigt sich, daß verhältnismäßig große Mengen von Kaliumpermanganat verbraucht werden (auf 1 Molekül disulfosaures Kali fast 7 Atome Sauerstoff), bis die Rotfärbung bestehen bleibt. Das Reaktionsprodukt konnte bisher noch nicht gefaßt werden. Nur Kaliumsulfat wurde isoliert. Diese leichte Oxydierbarkeit der Substanz spricht für ihren ungesättigten Charakter und steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Kohler [2]) bei der Äthylensulfosäure, $H_2C = CH.SO_3H$. Dieselbe hat die gleiche prozentische Zusammensetzung wie die oben beschriebene Disulfosäure. Sie wird zwar von Kohler als ein Öl beschrieben, während die Disulfosäure, wie erwähnt, bei 63—64° schmilzt. Da es aber nicht ganz unmöglich schien, daß trotzdem beide Säuren identisch wären, indem etwa die Butylendisulfosäure im Laufe der Reaktion zu Äthylenmonosulfosäure zerfallen sein konnte, wurde noch das Ammoniumsalz der Disulfosäure hergestellt zum Vergleiche mit dem Ammoniumsalz der Äthylenmonosulfosäure das nach Kohler für letztere charakteristisch ist. Es ergab sich, wie zu erwarten war, vollständige Verschiedenheit (vrgl. unten).

Die angenommene Molekularformel der Isobutylendisulfosäure ist demnach nicht zu halbieren. Nun könnte man schließlich noch in Erwägung ziehen, ob sie nicht im Gegenteil zu verdoppeln oder zu verdreifachen wäre. Das als

[1]) Kohler, Amer. Chem. Journ. **20**, 692 [1898].

[2]) Vergl. oben S. 57, Anm.

Zwischenprodukt der Reaktion angenommene Isobutylen erleidet nämlich bei der Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisierung zu Isodibutylen [1]) oder Isotributylen [2]), z. B.:

$$(CH_3)_2C:CH_2 + H_2SO_4 = (CH)_3C_2\begin{matrix}CH_3\\SO_4H\end{matrix} .$$

$$(CH_3)_2C:CH_2 + HSO_4.C(CH_3)_3 =$$
$$H_2SO_4 + (CH_3)_2C:CH.C(CH_3)_3 .$$

Allein dann müßte man annehmen, daß die vorliegende Säure eine Tetrasulfosäure, $C_8H_{12}(SO_3H)_4$, bezw. Hexasulfosäure, $C_{12}H_{18}(SO_3H)_6$, wäre, und die Bildung so hoch sulfonierter Produkte unter so milden Reaktionsbedingungen ist doch sehr wenig wahrscheinlich.

### Isobutylendisulfosaures Ammonium,

$$C_4H_6(SO_3NH_4)_2 ,$$

wurde dargestellt, indem eine wässerige Lösung der reinen Disulfosäure mit Ammoniak schwach übersättigt und über Calciumchlorid (ohne Vakuum) eindunsten gelassen wurde. Es krystallisierte dabei in meist unregelmäßig begrenzten oder sechsseitigen Tafeln, die sich bei 248—251° unter starker Gasentwickelung zersetzen, in kaltem Wasser sehr leicht, in kochendem Alkohol nur spurenweise löslich sind.

0,2073 g bei 90—100° getrocknete Substanz gaben
22,6 ccm feuchten Stickstoff bei
13,5° und 706 mm Barometerstand.

| | Gefunden: | Berechnet für $C_4H_6(SO_3NH_4)_2$: |
|---|---|---|
| N | 11,97 % | 11,23 % |

Das oben erwähnte Ammoniumsalz der Äthylenmonosulfosäure dagegen krystallisiert nach Kohler [3]) in rhombi-

[1]) Butlerow, Ann. d. Chem. **189**, 65 [1877].
[2]) Butlerow u. Gorjainow, Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 561 [1873].
[3]) Amer. Chem. Journ. **20**, 684 [1898].

schen Tafeln, die, im Kapillarrohr rasch erhitzt, bei 156° schmelzen, unmittelbar darauf wieder fest werden und, einige Grade höher erhitzt, sich zu zersetzen beginnen. Sie werden als in kaltem Wasser oder siedendem Alkohol mäßig löslich beschrieben. Die Identität beider Salze ist also ausgeschlossen.

## ANHANG.

Außer der S. 59 erwähnten Äthylensulfosäure ist nur noch *eine* ungesättigte Sulfosäure bequem darstellbar, nämlich die Sulfocamphylsäure, die wie S. 6 ff geschildert, gleichfalls durch eine Kohlenoxydabspaltung entsteht. Es erschien erwünscht, ihr Verhalten gegenüber verseifenden Mitteln und gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung mit dem des oben besprochenen phenylpropylensulfosauren Baryums zu vergleichen. Daher wurde die Sulfocamphylsäure nach den durch W. Koenigs[1]) modifizierten Vorschriften von Walter, Kachler und W. H. Perkin jun. dargestellt und etwas näher untersucht.

a) *Kochen der Sulfocamphylsäure mit verdünnter Salzsäure.*

0,5 g Sulfocamphylsäure wurden mit 10 ccm 10 %iger Salzsäure 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, alsdann mit 10 ccm Wasser versetzt und noch 4 Stunden weiter gekocht. Danach wurde die Lösung mit heißer, verdünnter Baryumchloridlösung versetzt. Sie blieb aber vollständig klar, ein Beweis, daß keine Schwefelsäure in Freiheit gesetzt worden, d. h. keine Verseifung eingetreten war.

Eine teilweise Abspaltung von Schwefelsäure tritt dagegen ein beim

b) *Überhitzen der Sulfocamphylsäure mit Wasserdampf auf 170°-190°.*

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 26, 812 [1893].

2,1235 g Sulfocamphylsäure wurden 2—3 Stunden lang der Einwirkung eines Wasserdampfstromes ausgesetzt, der in einem Überhitzer [1]) auf 170°—190° gebracht wurde. Unter diesen Umständen destillierte mit dem Wasserdampf ein Produkt über, indem sich auch *Schwefeldioxyd* entwickelte. Die aus dem Destillat ausgeschiedenen, schwach gelblich gefärbten Krystalle stimmten im Schmelzpunkt (135°) und in der Krystallform mit der Isolauronolsäure überein, die Koenigs und Hoerlin [2]) aus der Sulfocamphylsäure unter den gleichen Bedingungen erhalten hatten.

Der Kolbeninhalt, der stark verkohlt war, wurde mit heißem Wasser digeriert und filtriert. Dieses Filtrat samt dem filtrierten Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid gefällt. Dabei wurden 0,1 g Baryumsulfat erhalten, statt 1,715 g, die bei quantitativer Abspaltung der Sulfogruppe zu erwarten wären. Es sei darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der Sulfogruppen durch die Bildung von Schwefeldioxyd verloren gegangen war.

Im Anschluß hieran möge eine Beobachtung von Koenigs und Carl Meyer [3]) hervorgehoben werden: Sie erhitzten Sulfocamphylsäure mit einer 25 %igen wässerigen Phosphorsäure im Einschmelzrohr auf 170°—180° unter Zusatz von etwas mehr Baryt, als zur Bindung der freiwerdenden Schwefelsäure erforderlich war, und erhielten dabei einen ungesättigten Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 50 % der Theorie:

$$C_8H_{12}\begin{matrix}COOH\\SO_3H\end{matrix} + H_2O = C_8H_{14} + CO_2 + H_2SO_4 \quad .$$

Wurde dagegen die Spaltung im offenen Gefäße vorgenommen, so erfolgte sie « nur sehr wenig glatt ». Auch dieses Beispiel zeigt, daß der Verlauf der Abspaltung der

[1]) Vergl. Gattermann, Praxis des organ. Chemikers. VI. Aufl. (1904). S. 38.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 813 [1893].

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 3469/70 [1894].

Sulfogruppe in hohem Maße von den gewählten Bedingungen abhängt.

c) *Verhalten der Sulfocamphylsäure gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.*

Wird die Säure in verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst und in der Kälte mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, so tritt sofortige Reduktion der letzteren ein. Die Sulfogruppe verzögert hier also die *Baeyer*'sche Reaktion nicht. Ein allgemeiner Schluß auf das Verhalten ungesättigter Sulfosäuren läßt sich hieraus aber nicht ziehen. Es könnte z. B. die Lage der doppelten Bindung von maßgebendem Einfluß sein, und diese Lage im Molekül der Sulfocamphylsäure ist noch fraglich. (Vgl. S. 9-8). Überdies ist letztere keine einfache Sulfosäure, sondern eine Sulfo*carbon*säure, und man kann nicht genau sagen, wie weit ihr Verhalten durch die Sulfogruppe und wie weit es durch die Carboxylgruppe bedingt wird.

## ZUSAMMENFASSUNG.

I. Ähnlich der Brenztraubensäure läßt sich auch die Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren, wenn auch minder leicht als erstere Säure:

$$C_6H_5.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CO}} + 2C_6H_5CH_3 = C_6H_5.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}(C_6H_4.CH_3)_2 + H_2O.$$

Die Kondensation wurde mittels kalter konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt mit Toluol, o-Xylol und Äthylbenzol, während sie mit Benzol, m- und p-Xylol nicht zum Ziele führte.

II. Die aus den ersteren drei Kohlenwasserstoffen erhaltenen tertiären Säuren spalten, gleich den bisher untersuchten anderen tertiären Säuren, beim Lösen in konzentrier-

ter Schwefelsäure von Zimmertemperatur Kohlenoxyd ab, jedoch nicht quantitativ wie die Triphenylessigsäure. Sie enthalten gleich der Triphenylessigsäure drei Arylgruppen, unterscheiden sich von letzterer aber dadurch, daß an dasjenige Kohlenstoffatom, welches die Carboxylgruppe trägt, nur zwei Aryle direkt gebunden sind, das dritte Aryl dagegen nur indirekt, nämlich durch Vermittlung einer Methylengruppe an ihm haftet.

Dieser konstitutive Unterschied bedingt anscheinend, daß die obigen drei tertiären Säuren etwas leichter sulfonierbar und danach der Kohlenoxydabspaltung nicht vollständig zugänglich sind.

III. Die Phenyldimethylessigsäure unterliegt der genannten Kohlenoxydabspaltung ebenso vollständig wie die Triphenylessigsäure. Dabei entsteht eine Phenylpropylensulfosäure, die in Form ihres Baryum- und Kaliumsalzes isoliert wurde. Es kommt ihr wahrscheinlich die Formel

$$C_6H_4\begin{cases} C(CH_3)=CH_2 \\ SO_3H \end{cases}$$ zu.

IV. Ebenso verliert die Trimethylessigsäure, mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, Kohlenoxyd nahezu quantitativ, wieder unter Bildung einer Sulfosäure, die als Isobutylendisulfosäure zu bezeichnen ist. Ihr Baryumsalz krystallisiert mit wechselnden Mengen Krystallwasser. Das Bleisalz enthält 2 Moleküle Krystallwasser; ihr Kaliumsalz wie auch das Ammoniumsalz sind wasserfrei.

Die Bildung einer Disulfosäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bei nur 105—115° dürfte unter den bisher bekannten Sulfonierungen in der Fettreihe die am leichtesten vor sich gehende sein.

Die unter III. oder IV. genannten Beobachtungen beweisen, daß die bei der p-Oxytriphenylessigsäure entdeckte und auch bei anderen Triphenylessigsäuren festgestellte auffallend leichte Kohlenoxydabspaltung nicht etwa abhängt von der negativen Natur der drei Phenylreste oder von der

Raumerfüllung (im Sinne Victor Meyer's) derselben, sondern daß sie zurückzuführen ist auf den tertiären Charakter der Säuren.

V. Anhangsweise wurden einige Beobachtungen über die Hydrolyse der Sulfocamphylsäure und deren Verhalten gegen Kaliumpermanganat gemacht.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki, für die freundliche Anregung und Leitung dieser Arbeit, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

# Curriculum vitae.

Louis Mauron, né le 10 septembre 1881, à Villars-sur-Glâne C(anton de Fribourg), fils de Joseph Mauron et de feue son épouse Constance, née Courlet, appartient à la confession catholique. Il a fait ses études classiques au Gymnase et au Lycée du Collège St-Michel à Fribourg (Suisse), où il a obtenu, en été 1901, le diplôme de bachelier ès-lettres. En octobre de la même année, il a été inscrit comme étudiant à la Faculté des sciences de l'Université de Fribourg en Suisse. Après y avoir subi, en 1903, deux examens partiels de licence, à savoir en minéralogie et en mathématiques, il passa, le 11 juin 1906 son examen oral de doctorat en chimie, physique et minéralogie. Il remplit, depuis le mois d'octobre 1904, les fonctions d'assistant au Laboratoire de Chimie I de cette même Université.

Durant ses études, il a suivi les cours ou fréquenté les laboratoires de Messieurs les professeurs: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Dhéré, Gockel, de Kowalski, Lerch, de Thierry.

A tous ses professeurs très honorés, il offre l'expression de sa profonde reconnaissance.